This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK GENT
00003702

Chimie 355 B

Digitized by Google

l. Chimie
3

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

P. 27

Digitized by Google

Paris. — Typographie de Firmin Didot frères, fils et Cie, rue Jacob, 56.

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE

PAR

M. G. BARRUEL

EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
ANCIEN ESSAYEUR DE LA FABRICATION DES MONNAIES

TOME DEUXIÈME

Consacré aux métaux alcalins et aux métaux terreux ; à leurs oxydes, sulfates et sels.
Fabrication de la poudre, extraction du sel ;
fabrication des verres, — des cristaux, — des émaux ;
— de la chaux, — des mortiers et des ciments, — du plâtre, — des aluns, — des argiles,
— des poteries ; — de la porcelaine ; etc., etc.

BIBLIOTHÈQUE
DE L'UNIVERSITÉ
DE GAND

PARIS

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE

RUE JACOB, 56

1856

Toute réserve de reproduction et de traduction de cet ouvrage dans les pays étrangers est faite conformément à la loi

Digitized by Google

Digitized by Google

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE.

MÉTAUX EN PARTICULIER.

La classification des métaux par sections, selon leur plus ou moins grande affinité pour l'oxygène, montre que quelques-uns d'entre eux sont tellement oxydables qu'on ne peut les conserver à l'état métallique sans des précautions particulières, et ne peuvent, en conséquence, entrer dans les usages ordinaires des autres métaux qui sont usuels et que l'on pourrait nommer métaux proprement dits.

La classification par sections comprend dans la seconde l'aluminium que nous en devrions distraire, et reporter provisoirement dans la quatrième, à côté du titane et des métaux analogues dont les oxydes sont plus difficiles à réduire que ceux des métaux de la troisième section.

Il est probable que bientôt d'autres métaux de cette deuxième section devront être déplacés comme l'aluminium, maintenant que la voie est ouverte pour se les procurer à l'état de pureté; ce qui n'avait pas eu lieu jusqu'ici, et leur avait fait attribuer des propriétés que peut-être ils n'ont pas, et qu'ils peuvent devoir, comme l'aluminium, aux proportions plus ou moins grandes de potassium ou de sodium qu'ils contenaient.

Ces recherches offrent un grand intérêt; car quelques-uns de ces métaux peuvent avoir des propriétés utiles et importantes par leur inaltérabilité, leur peu de densité, leur faible coefficient de dilatation, qui pourrait permettre de les employer pour tracer les degrés des instruments de précision à l'usage de la chimie, de la physique, de la mécanique et de l'astronomie.

En attendant que les recherches qui ne manqueront pas d'être faites sur ce sujet soient entreprises et terminées, nous devrons conserver ces métaux dans le rang qui leur a été assigné.

Digitized by Google

Nous aurons donc ainsi, tout en maintenant les sections, à séparer l'étude des métaux en deux groupes; le premier comprenant les métaux alcalins et terreux : le second les métaux proprements dits ou usuels, qui seuls peuvent donner lieu à des opérations métalliques.

L'histoire des métaux peu connus et non usités sera réduite à celle de leurs propriétés caractéristiques et de leurs combinaisons les plus remarquables, et celle des métaux à peine connus réduite à quelques mots.

Le premier groupe peut être séparé en trois sous-groupes.

1° Les *métaux alcalins*, ainsi nommés parce que les oxydes sont connus sous le nom d'alcalis, qui absorbent l'acide carbonique et forment des carbonates solubles; ce sont :

le potassium,
le sodium,
le lithium.

2° Les *métaux alcalins terreux*, dont les oxydes ont les réactions alcalines, et absorbent de même l'acide carbonique, mais leurs carbonates sont insolubles; ce sont :

le barium,
le strontium,
le calcium,
le magnésium,
le glucinium.

3° Les *métaux terreux*, qui doivent ce nom à ce que leurs oxydes étaient jadis désignés par le nom de *terre*. Ces oxydes ne produisent pas de réactions alcalines et n'absorbent pas l'acide carbonique, bien que quelques-uns paraissent former indirectement des carbonates ; ce sont :

l'aluminium,
le zirconium,
le thorium,
l'yttrium,
le therbium,
le cérium,
le lantane,
le didyme,
l'erbium.

Les oxydes de ces métaux étaient connus bien avant que l'on se doutât qu'ils fussent des oxydes de métaux particuliers, et avaient reçu des noms particuliers que l'on a conservés et que l'on emploie habituellement. Les noms de leurs métaux ont été faits en terminant leurs noms particuliers en *ium*; ainsi de *potasse* on a fait *potassium*, de *baryte* on a fait *barium*, etc.

Digitized by Google

POTASSIUM ou KALIUM, K = 39,2 ou 490,0.

Le potassium a été découvert par H. Davy, en 1807 : en traitant un fragment de potasse humectée par un courant électrique, il vit se former, au pôle négatif, de petits globules brillants ressemblant au mercure, qui brûlaient dès qu'ils étaient produits; ces globules étaient le métal de la potasse.

Lorsque, répétant cette expérience, on met un globule de mercure en contact avec le conducteur négatif, dont il forme ainsi le pôle, le potassium forme un amalgame dont on peut chasser le mercure par distillation : on obtient alors un petit globule de potassium. De cette manière on ne peut recueillir ce métal qu'en quantité à peine suffisante pour constater ses propriétés.

MM. Gay-Lussac et Thénard imaginèrent, peu de temps après, un procédé qui permit d'obtenir le potassium en quantité assez considérable, non-seulement pour constater ses propriétés, mais pour soumettre à son action un grand nombre de corps.

Le potassium est un métal blanc-grisâtre, mou comme la cire, et que l'on peut pétrir entre les doigts : son éclat métallique est très-vif; mais il le perd très-promptement au contact de l'air, qui l'oxyde si facilement que, pour le conserver, il faut le mettre dans l'huile de naphte. Le potassium est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

La densité de potassium est 0,865; à 0° il est cassant; à + 15° il est mou; à + 55° il se liquéfie. Au rouge naissant, dans l'hydrogène ou le nitrogène, il se volatilise; sa vapeur est d'une belle couleur verte : lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une grande vivacité; à la température ordinaire, dans l'oxygène ou l'air parfaitement sec, il conserve son éclat, selon Bonsdorff : mais, si l'air est humide, il s'oxyde rapidement.

L'eau est décomposée à la température ordinaire par le potassium qui s'empare de l'oxygène et dégage l'hydrogène. Comme le potassium est plus léger que l'eau, si l'on en jette un morceau sur ce liquide, il reste à la surface : la chaleur qui résulte de son action sur l'eau suffit pour le fondre, le faire rougir et enflammer l'hydrogène qui se dégage. Lorsque tout le potassium est oxydé, la potasse est sous forme d'un globule vitreux qui éclate au moment où elle se combine avec l'eau, comme il y a projection, et que le plus petit fragment dans les yeux peut produire des accidents très-dangereux, il faut, si l'on fait l'expérience dans un verre, le recouvrir d'un verre plus

Digitized by Google

grand au moment où l'expérience finit, comme on le voit (*fig.* 120).

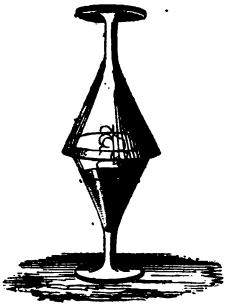


Fig. 120.

L'eau dans laquelle on a fait la réaction verdit le sirop de violette, ramène au bleu le tournesol rougi, et brunit la teinture jaune de curcuma. Il brûle, lorsqu'on le chauffe, dans tous les gaz qui contiennent de l'oxygène avec lequel il se combine.

L'hydrogène semble se combiner avec le potassium. MM. Gay-Lussac et Thénard, en chauffant du potassium dans le gaz hydrogène sec, à une température d'environ + 400°, ont vu ce métal se transformer en une masse grise, pulvérulente, qui dégageait de l'hydrogène quand on la traitait par le mercure; et l'amalgame, traité par l'eau, dégageait en outre plus d'hydrogène que le potassium pur. Cette masse poreuse s'enflamme spontanément à l'air. Cette absorption de l'hydrogène ne peut plus se faire si l'on élève davantage la température; et si on la chauffe au rouge, l'hydrogène se dégage.

La plupart des métalloïdes se combinent vivement avec le potassium, souvent avec production de lumière.

Quoique le potassium enlève l'oxygène à tous les corps, cependant, sous l'influence d'une température très-élevée, quelques-uns de ceux-ci, le carbone, le fer, peuvent à leur tour le séparer de l'oxygène; l'extraction du potassium est fondée sur ces réactions.

EXTRACTION DU POTASSIUM.

Le procédé par lequel MM. Gay-Lussac et Thénard sont parvenus les premiers à obtenir le potassium en quantité un peu considérable, est fondé sur la décomposition de l'oxyde de potassium ou potasse réduite en vapeur par le fer, à la température du rouge blanc.

L'opération se fait dans des canons de fusils dont l'intérieur est préalablement parfaitement décapé et séché; on les courbe ensuite en sens inverse dans deux points B et C, de leur longueur pour leur donner la disposition représentée (*fig.* 121.) la partie CD a environ 15 centimètres; le point B est à égale de distance de A et de C. La portion des canons comprise entre B et C est recouverte d'une épaisseur de 2 centimètres d'un lut réfrac-

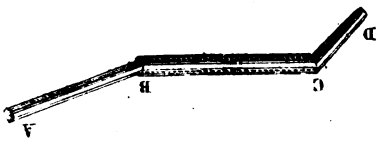


Fig. 121.

Digitized by Google

taire et ne pouvant pas éprouver de retrait sensible par l'action de la chaleur ; il sert à protéger cette portion du canon qui est placée dans le fourneau. Ce lut est fait de 1 partie d'argile, bien exempte de pyrite de fer, et de 4 parties de sable siliceux : en appliquant ce lut, il faut le comprimer fortement sur le canon, en ayant soin de ne laisser aucune bulle d'air : avant de l'appliquer, il faut frotter toute cette partie du canon avec ce lut pour faciliter l'adhérence. On le laisse sécher lentement et spontanément à l'ombre, pour éviter autant que possible les gerçures : lorsqu'il s'en forme, on les élargit avec une lame de couteau, pour les remplir avec soin du même lut, sans laisser d'air interposé. Cette première dessication opérée, on l'achève en exposant les canons, soit au soleil, soit près d'un poêle, si c'est en hiver.

Lorsque la dessication est achevée, on décape parfaitement de la tournure de fer, en la pilant dans un mortier de fonte avec du grès qui détache les portions d'oxyde existant à la surface : on introduit alors cette tournure parfaitement séchée dans la partie B, C, des canons.

Ces dispositions prises, on place le canon ou plutôt les canons ; car on en met deux à côté l'un de l'autre, dans un fourneau construit carrément en briques réfractaires et cimentées avec la même espèce de lut que pour les canons (*fig.* 122). La partie C du canon est placée un peu plus haut que B, pour que la potasse non décomposée ne puisse pas couler dans l'allonge en cuivre DE, qui est composée de deux parties, DF, qui pénètre dans la partie EF. On introduit de la potasse pure, récemment fondue, dans la partie AB des canons : on adapte en A un tube GH, qui plonge de quatre à cinq millimètres dans du mercure placé dans une soucoupe : il faut disposer de même à l'ouverture E de l'allonge un bouchon avec un tube, JK, plongeant de même dans le mercure, mais seulement de deux millimètres.

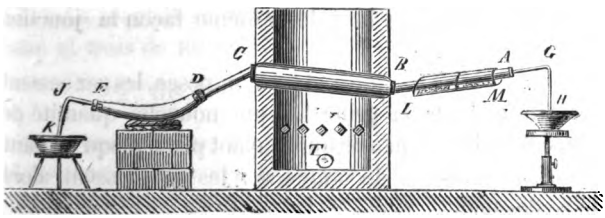


Fig. 122

Le fourneau est alors chargé, jusqu'en haut, de charbon de bois après avoir garni la grille de charbons allumés ; on laisse le trou T de la tuyère ouvert, afin que le charbon s'allume de lui-même

Digitized by Google

lentement jusqu'à la partie supérieure; cette précaution est nécessaire pour que le lut ne se fende pas : on adapte alors la tuyère d'un bon soufflet de forge en T; il faut luter solidement pour qu'elle ne se dérange pas et qu'il n'y ait pas de fuite d'air; et l'on commence à souffler doucement, augmentant graduellement jusqu'à ce que l'on soit arrivé à donner tout le vent du soufflet.

Au-dessus de la partie AB des canons on a suspendu une grille de même longueur LM. Quelque temps après que l'on a commencé à donner tout le vent, le fer contenu dans la partie BC étant au rouge blanc, on met quelques charbons à la partie inférieure de la grille en L; la potasse commence à fondre, et passe dans l'espace compris dans le fourneau, dont la haute température la volatilise; la vapeur traverse les copeaux de fer, et se décompose en même temps que l'eau qu'elle contient toujours; c'est pourquoi on dispose les deux tubes, GH, et JK. La pression étant plus forte au tube GH, qui plonge davantage dans le mercure, les gaz se dégagent par le tube JK.

Le potassium réduit à l'état métallique passe en vapeurs qui sont condensées dans l'allonge que l'on refroidit au moyen d'une éponge mouillée. La jonction des deux parties de l'allonge en E est lutée avec du *lut gras* qui est fait avec de l'argile séchée, mais non calcinée, que l'on pile avec de l'huile, jusqu'à ce qu'on lui ait donné la consistance convenable : on lute de la même façon la jonction de l'allonge avec le canon.

Dès que la potasse qui est fondue a été décomposée, les gaz cessent de se dégager. On met sur la grille LM une nouvelle quantité de charbon, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'en ayant placé jusqu'au haut toute la potasse soit passée et décomposée : les gaz cessent alors tout à fait de se dégager.

Le tube GH est destiné à laisser dégager les gaz dans le cas où les canons viennent à s'obstruer, et à éviter ainsi les accidents. On peut, lorsque l'opération a marché régulièrement pendant tout le temps, remettre successivement de petites quantités de potasse dans sa partie AB; on enlève pour cela le tube GH, et son bouchon, que l'on remplace par un autre bouchon non percé, les accidents n'étant plus probables.

Nous avons obtenu par ce procédé, au maximum, 25 grammes de potassium par canon; et je ne crois pas que personne ait obtenu de résultat plus fort. La moindre gerçure qui se produit dans le lut des canons facilite leur oxydation, et ils se percent : on s'en aperçoit

Digitized by Google

promptement à ce qu'il n'y a plus dégagement de gaz, quoique l'on fasse couler de nouvelles quantités de potasse.

Dès que l'opération est achevée, on démonte la partie du fourneau qui est au-dessus des canons : on retire tout le feu pour laisser refroidir lentement les canons ; mais on renouvelle l'éponge de l'allonge pour la refroidir plus vite ; on l'essuie ensuite, et l'on enlève le bouchon du tube JK. On fait couler de l'huile de naphte dans l'allonge, à laquelle on adapte un bouchon non percé. On enlève ensuite les canons que l'on achève de refroidir en les arrosant ; on détache le lut qui les recouvre, et l'on enlève l'allonge pour en retirer le potassium que l'on détache avec une lame pour le mettre immédiatement dans l'huile de naphte. On a dû boucher le canon, après y avoir introduit de l'huile de naphte, parce qu'il reste souvent du potassium à son extrémité ; on l'enlève à son tour pour le réunir à ce qui était dans l'allonge.

Le potassium est alors souvent mélangé d'un peu de potasse qui a été entraînée : on le fait fondre sous l'huile de naphte pour le réunir en gros globules, qui sont alors très-brillants.

Dans cette opération, la potasse qui est à l'état d'hydrate KO,HO abandonne, ainsi que l'eau, tout l'oxygène au fer, ce qui met en même temps en liberté le potassium et l'hydrogène : l'oxyde de fer produit par cette réaction est l'oxyde salin représenté par la formule F^3O^4. La réaction se passe entre deux équivalents d'hydrate de potasse et trois de fer.

$$2\,(KO,HO) + 3\,Fe = 2\,K + 2\,H + Fe^3\,O^4.$$

Ce procédé donne du potassium pur, mais à un prix très-élevé. M. Brunner a obtenu ce métal par un moyen beaucoup plus économique et qui en produit des quantités considérables ; c'est le seul employé maintenant. Ce procédé consiste à décomposer le carbonate de potasse par le charbon, mais il faut que le mélange soit aussi intime que possible, ce qui ne pourrait être obtenu par un mélange mécanique de charbon et de carbonate de potasse ; et, lorsqu'on opérerait la décomposition, le carbonate se séparerait du charbon en fondant, le charbon plus léger viendrait à la surface et ne réagirait pas sensiblement.

Pour obtenir un mélange convenable, on chauffe dans un creuset de terre, dont on lute le couvercle, du tartre brut, qui est une combinaison de potasse avec un acide organique que l'on nomme *acide tartrique*, qui se décompose par la chaleur en laissant une

Digitized by Google

grande quantité de charbon, l'oxygène et l'hydrogène de cet acide se dégageant par la chaleur rouge à laquelle on expose le creuset. La matière noire qui reste est pulvérisée, et mêlée en outre avec du charbon. On l'introduit alors dans un vase cylindrique en fer forgé qui sert de bouteille pour le transport du mercure, et que l'on trouve dans le commerce. Ces bouteilles ont au milieu de leur partie supérieure une ouverture de 2 ½ à 3 centimètres, que l'on ferme, pour le transport du mercure, avec un bouchon en fer, qui est une vis. Pour employer ces bouteilles à la préparation du potassium, on remplace ce bouchon par un tube en fer forgé, taraudé sur le même pas de vis. Cet appareil A, fonctionnant comme une cornue, est posé horizontalement sur deux supports en briques réfractaires, disposées à cet effet dans le milieu de la cuve d'un fourneau à vent (*fig.* 123) construit en briques réfractaires. La cornue est recouverte entièrement du même lut que les canons dans l'autre procédé, et les briques cimentées avec le même lut, dans la portion du fourneau qui correspont à la partie antérieure de la cornue. La maçonnerie est remplacée par une plaque en fer dans laquelle est percé un trou servant au passage du tube B, qui pénètre dans un récipient C. La cuve de fourneau est ouverte en dessus, comme tous les fourneaux à vent : on ferme cette ouverture au moyen d'un couvercle D, en briques réfractaires reliées par un cadre de fer; il est pourvu en dessus d'une poignée qui sert à l'enlever pour recharger le fourneau de charbon.

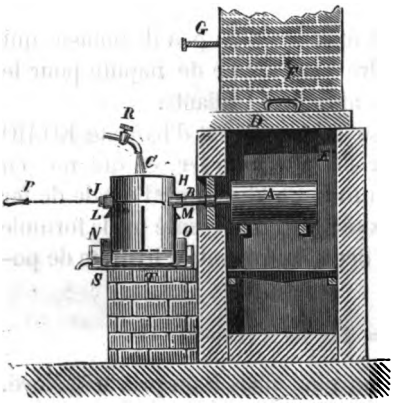


Fig. 123.

Le tirage du fourneau se fait au moyen de l'ouverture latérale E, que l'on nomme *rampant*, qui établit la communication entre le fourneau et la cheminée F : afin de régler le tirage, en le diminuant puis l'augmentant à volonté, la cheminée est pourvue d'un registre à coulisse G.

Le récipient C, ovale, est composé de deux parties : la supérieure, pénétrant dans l'inférieure, est séparée perpendiculairement au grand diamètre par une cloison en cuivre, comme le récipient ; cette

Digitized by Google

cloison est percée d'un trou qui se trouve à la hauteur des deux tubulures H, J, dans l'une desquelles pénètre le tube de la bouteille; l'autre ouverture J est fermée pendant l'opération par un bouchon de liége.

On introduit de l'huile de naphte, ou, à son défaut, de l'huile de schiste dans le fond du récipient, en quantité suffisante pour que la cloison y plonge. Une ouverture H, placée latéralement, est pourvue d'un tube par lequel se dégagent les gaz résultant de la réaction. Le récipient est placé dans un vase NO, plein d'eau pour empêcher l'échauffement de l'huile du récipient; un robinet R sert à faire couler de l'eau sur le récipient; une saillie circulaire LM empêche l'eau de pénétrer dans le récipient, et la fait couler dans le support en fonte ST, d'où elle s'écoule par le tuyau S.

Une tige PQ, recourbée en crochet, passe à frottement dans le bouchon de la tubulure J, et sert à déboucher le tube B quand les matières entraînées par la distillation viennent à l'obstruer, ce dont on s'aperçoit à ce que les gaz cessent de se dégager par le tuyau disposé en H. Les gaz cessent aussi naturellement de se dégager quand l'opération est terminée, quoique le tube soit libre.

Tout étant disposé, on charge le fourneau de charbons de bois incandescents, puis d'un mélange de coke en petits fragments et de charbon de bois; il faut que le feu s'allume lentement, et que l'on élève la température graduellement pour ménager le lut; ne pas laisser de vide se former dans le charbon au-dessous de la cornue, et charger de charbon à mesure qu'on le fait descendre au moyen d'un ringard.

Lorsque la température est au rouge blanc la réaction commence, le gaz se dégage et le potassium réduit passe à l'état de vapeurs qui viennent se condenser dans le récipient. S'il ne se produisait que de l'oxyde de carbone et du potassium, la réaction serait réprésentée par l'équation suivante:

$$KO, CO^2 + 2\,C = K + 3\,CO.$$

Mais elle n'est pas aussi simple, parce que le potassium réagit sur l'oxyde de carbone lui-même à une température moins élevée que celle de la cornue, en produisant les acides croconique et rodizonique, qui se combinent à la potasse qui s'est régénérée, cette réaction s'opérant pendant le passage du gaz dans le récipient, et ce sont ces produits qui tendent à obstruer le tube qui établit la communication entre la cornue et le récipient, mais la plus grande

Digitized by Google

partie passe dans le récipient avec le potassium qui s'y trouve disséminé en globules. Quand l'opération est terminée, on place le potassium dans une toile serrée, dont on fait un nouet bien fermé que l'on place dans une capsule contenant de l'huile de naphte chauffée à + 50° ou 60°; on presse alors le nouet au moyen d'une pince pour filtrer ainsi le potassium qui a fondu, comme on filtre le phosphore à travers une peau de chamois.

Le potassium est débarrassé de cette manière des matières qui y sont seulement mélangées, mais non du carbone qui est combiné avec lui; car de cette manière c'est un véritable carbure de potassium que l'on obtient.

C'est par la distillation seulement que l'on peut en retirer du potassium pur : cette opération ne peut se faire que dans une sorte de cornue en fer, qui est un vase cylindrique A (*fig.* 124), dans lequel on met le potassium avec un peu d'huile de naphte; un tube en fer courbé B C, vissé à la cornue, lui sert de col, et plonge dans l'huile de naphte d'un ballon D qui sert de récipient. La cornue, placée au milieu d'un fourneau et entourée de charbon rouge, ne tarde pas à être assez chaude pour que la petite quantité d'huile de naphte qui s'y trouve le réduise en vapeur et chasse l'air; puis le potassium distille à son tour, le tube B C est assez fortement échauffé pour que le potassium ne s'y solidifie pas; et par quelques secousses imprimées de temps en temps, on facilite son écoulement dans le ballon. Lorsque la distillation est achevée, on peut le couler, pendant qu'il est encore fondu, dans une lingotière contenant une petite quantité d'huile de naphte.

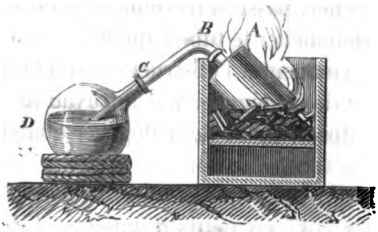


Fig. 124.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE POTASSIUM, KO = 47,2, ou 590.

Le potassium forme deux combinaisons avec l'oxygène. Le protoxyde ne peut être obtenu que difficilement : il est blanc, fusible, plus pesant que l'eau, ce qui montre que par la combinaison il y a une énorme condensation des molécules, puisque le métal lui-même est plus léger que l'eau; il est déliquescent, extrêmement

Digitized by Google

caustique : il se dissout en toute proportion dans l'eau, avec production de chaleur ; car il n'y a pas simple dissolution, mais combinaison intime, qu'il est impossible de détruire par la chaleur. La plupart des corps métalloïdes le décomposent ; ils se combinent avec le métal, l'oxygène est dégagé : mais l'hydrogène et le nitrogène sont sans action, à quelque température que l'on opère.

Pour préparer le protoxyde de potassium, on peut employer trois procédés : 1° on met du potassium en lames minces en contact avec l'oxygène sec, à froid, dans une cloche sur le mercure ; on ajoute de l'oxygène tant que le métal en absorbe. L'oxydation n'étant pas complète, on place l'oxyde dans une petite nacelle de platine que l'on introduit dans une cloche courbe, pleine de nitrogène sec sur le mercure : on chauffe au moyen d'une lampe à alcool, afin de volatiliser le potassium qui a échappé à l'oxydation : le protoxyde reste pur.

2° En chauffant un équivalent d'hydrate de protoxyde dont la formule est KO, HO, avec un équivalent de potassium, dans une cloche courbe, pleine de nitrogène, l'eau de l'hydrate se décompose, le potassium absorbe l'équivalent d'oxygène, celui d'hydrogène se dégage :

$$K + KO,HO = 2\,KO + H.$$

3° Si l'on chauffe de la même manière un équivalent de peroxyde de potassium KO^3 avec deux de potassium, on obtient trois équivalents de protoxyde pur :

$$KO^3 + 2\,K = 3\,KO.$$

Cet oxyde ne peut être conservé pur, parce qu'il absorbe immédiatement l'eau atmosphérique. Il est composé de :

Potassium.	83,05
Oxygène.	16,95
	100,00

PEROXYDE DE POTASSIUM, KO^3 = 62,2 ou 790.

Le peroxyde de potassium est jaune, fusible au rouge sombre, indécomposable par la chaleur : chauffé dans l'hydrogène sec, dans une cloche courbe sur le mercure, il se décompose en deux équivalents d'oxygène qui s'unissent à l'hydrogène, et forment de l'eau qui se combine avec le protoxyde restant, en le dissolvant :

$$KO^3 + 2H = KO + 2\,HO.$$

Les métalloïdes le décomposent aussi à chaud, excepté le nitro-

Digitized by Google

gène; mais avec cet oxyde il se forme des composés variant selon la nature du métalloïde, qui peut se combiner ou non avec l'oxygène, dont il ne lui prend que les $\frac{2}{3}$.

Ce peroxyde ne se dissout que difficilement dans l'eau; en se dissolvant, il perd 2 équivalents d'oxygène et devient protoxyde hydraté. Les acides ne peuvent se combiner avec lui qu'en le décomposant de la même manière. Cet oxyde est la seule combinaison de la formule RO^3 qui ne soit pas un acide.

Toutes les fois que l'on chauffe le potassium au contact de l'air ou de l'oxygène, le potassium s'enflamme et produit cet oxyde, et non le protoxyde, pourvu que l'oxygène soit en excès : il est composé de :

Potassium.	62,03
Oxygène.	37,97
	100,00

SOUS-OXYDE DE POTASSIUM, K^2O = 86,4 ou 1080.

Berzélius admet un sous-oxyde qui est rouge re quand il est chaud, et gris quand il est froid : il s'enflamme quand on le chauffe au contact de l'air, et même à + 30°, et se change en peroxyde; la chaleur le décompose en protoxyde et potassium, quand il est à l'abri du contact de l'air. L'existence de cet oxyde n'est pas parfaitement démontrée.

HYDRATE DE PROTOXYDE DE POTASSIUM, ou POTASSE, KO,HO = 56, 2 ou 702,2.

Cet hydrate est connu depuis longtemps sous les noms d'*alcali végétal*, *pierre à cautère*, *potasse caustique*, etc., et plus souvent *potasse*.

La potasse est solide, blanche, fusible avant la chaleur rouge, indécomposable, à quelque température qu'on la chauffe; l'eau ne peut en être séparée; elle attire l'humidité de l'air, et se dissout ainsi dans l'eau qu'elle a absorbée, elle se dissout en toute proportion dans l'eau; au contact de l'air elle absorbe aussi rapidement l'acide carbonique qu'il contient, et se transforme en carbonate également déliquescent.

La potasse a une saveur excessivement caustique, brûlante;

Digitized by Google

c'est le plus puissant des alcalis : elle ramène donc au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides; elle verdit le sirop de violette, brunit celle de curcuma. Elle altère immédiatement les matières organiques; elle détruit la peau, et dissout la chair avec laquelle elle est en contact : c'est pourquoi l'on s'en sert pour faire les cautères, lorsqu'on ne veut pas pratiquer d'incision; elle dissout de même la laine, le crin, la soie, etc. Elle agit moins fortement sur les matières végétales; mais cependant elle finit aussi par les transformer en produits particuliers, surtout quand on emploie la chaleur. Elle attaque même le verre, qu'elle dépolit; c'est pourquoi, si l'on emploie de la dissolution de potasse renfermée dans un flacon bouché à l'émeri, il faut avoir soin d'essuyer parfaitement le bouchon et le col du flacon, sans cela les produits de l'altération de verre souderaient si solidement le bouchon, qu'il serait impossible de l'enlever, l'action de l'alcali s'exerçant beaucoup plus facilement sur ces parois qui sont dépolies. Berzélius conseille avec raison de prendre la portion de potasse dont on a besoin, au moyen d'une pipette (*fig.* 125.), en ayant soin de ne pas mouiller le col, et de graisser le bouchon avec du suif, pour que le flacon soit hermétiquement bouché, et que la dissolution n'absorbe pas l'acide carbonique de l'air.

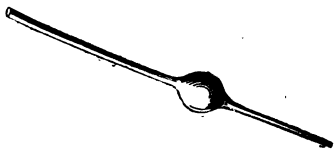


Fig. 125.

L'affinité de la potasse pour tous les composés négatifs est si puissante qu'on ne la rencontre jamais libre et pure : aussi, quand on veut l'obtenir telle pour les besoins des laboratoires et de l'industrie, doit-on l'extraire de ses combinaisons; c'est toujours du carbonate provenant de l'incinération de certaines matières végétales qu'on la retire, surtout des cendres du bois, pour les besoins des arts qui en consomment des quantités considérables, ou du tartre que déposent les vins, et depuis quelques années de l'incinération des résidus de la betterave.

Le carbonate provenant des bois et des betteraves contient toujours du sulfate de potasse, un peu de chlorure de potassium, de la soude en quantité variable selon la nature des terrains dans lesquels les végétaux ont poussé, et aussi des engrais qu'on y a introduits, enfin de la silice et quelquefois de l'alumine. Le tartre ne contient pas, à beaucoup près, autant de corps étrangers; c'est du carbonate presque pur qui résulte de sa calcination.

Digitized by Google

Lorsqu'on veut préparer de la potasse sensiblement pure au moyen du carbonate du commerce, on le dissout dans la moitié de son poids d'eau aussi pure que possible, on filtre cette dissolution chauffée dans une chaudière de fonte décapée, on y ajoute une quantité d'eau telle qu'il y ait 9 ou 10 parties d'eau contre une du carbonate, dont il faut séparer l'acide carbonique. Cette opération se fait en ajoutant, par petites quantités successives, une fois et demie à deux fois au plus de chaux convertie en hydrate et délayée dans l'eau. On ne doit introduire de ce lait de chaux que lorsque la dissolution est bouillante, et n'en pas mettre assez pour arrêter cette ébullition; on n'ajoute une nouvelle quantité de chaux qu'au bout de huit à dix minutes, et ainsi de suite. En n'interrompant pas l'ébullition la réaction s'opère mieux, et le carbonate de chaux qui se forme prend plus de cohésion, est grenu, et se sépare plus facilement de la liqueur. Quand on a introduit les trois quarts de la chaux, on filtre une très-petite quantité de la liqueur que l'on verse dans un acide quelconque; si la décomposition est complète, il n'y a pas dégagement d'une seule bulle d'acide carbonique ; et, l'opération étant terminée, on peut alors retirer la chaudière du fourneau pour la laisser refroidir, en ayant soin de la recouvrir pour empêcher l'absorption de l'acide carbonique de l'air, qui se renouvellerait librement sans cette précaution. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$KO,CO^2 + CaO + Aq = CaO,CO^2 + KO + Aq.$$

Pendant le refroidissement, le carbonate de chaux formé par la décomposition du carbonate de potasse se dépose. On décante la liqueur claire, et on met le dépôt étendu d'eau sur une toile serrée, tendue sur un cadre de bois que l'on nomme carrelet, sous lequel on dispose une terrine de grès. Il faut étendre d'eau le dépôt, parce que la dissolution concentrée de potasse agirait sensiblement sur la toile et dissoudrait quelques-unes de ses parties, qui, se charbonnant pendant l'évaporation, coloreraient plus ou moins la potasse. Les premières portions de liqueur qui passent sont troubles. On change la terrine, quand on voit qu'elle passe claire, et l'on rejette la liqueur trouble sur la toile. Lorsque le liquide est entièrement passé, on verse de l'eau bouillante sur la toile pour entraîner la potasse que le carbonate de chaux a retenue.

Cette dissolution contient non-seulement la potasse, mais encore un peu de chaux qui, mise en excès, a été dissoute ; on doit la pré-

Digitized by Google

cipiter par l'addition d'un peu de dissolution de carbonate de potasse, dont la présence ne présente pas les mêmes inconvénients que celle de la chaux.

La dissolution claire est alors évaporée dans une chaudière de fonte parfaitement brillante. On évapore d'abord le liquide filtré, qui bout plus facilement : ajoutant ensuite celui qui a été décanté, il est préférable d'achever l'évaporation dans une capsule d'argent.

Cette évaporation doit être faite en deux fois, le plus rapidement possible, parce que la vapeur d'eau, se dégageant rapidement, empêche que l'acide carbonique de l'air ne vienne au contact de la potasse ; on commence par concentrer les liqueurs dans la chaudière de fonte jusqu'à consistance sirupeuse, puis on laisse refroidir pour laisser solidifier la plus grande partie du carbonate, qui se produit toujours en certaine quantité pendant l'évaporation. Lorsque ce dépôt est formé, on décante le liquide dans la bassine d'argent pour y achever l'évaporation. Tant qu'il y a plus d'eau qu'il ne faut pour constituer le monohydrate KO,HO, il se dégage des bulles de vapeur d'eau : il faut élever considérablement la température pour chasser les dernières portions de l'eau qui ne fait pas partie de cet hydrate, et la porter presqu'au rouge : alors la fusion devient tranquille ; on n'aperçoit plus de bulles se dégager : l'opération est terminée. On coule alors la potasse sur une plaque d'argent, de fonte bien polie, de fer blanc, ou plus simplement on l'étale sur toute la surface interne de la bassine où elle se solidifie : on refroidit la bassine en la trempant dans l'eau, en ayant soin de n'en pas faire pénétrer dedans ; lorsque le refroidissement est presque complet, on retourne la bassine sur une feuille de papier blanc sur laquelle retombe la potasse sous forme d'une calotte hémisphérique, que l'on brise promptement en fragments qui puissent entrer facilement dans un flacon à large ouverture, bouchant à l'émeri, et parfaitement sec, que l'on s'empresse de boucher pour que la potasse n'ait pas le temps d'absorber l'humidité de l'air : on essuie avec soin le col du flacon, pour y placer le bouchon qui a dû être enduit de suif.

Lorsqu'on ne se sert pas des flacons bouchant à l'émeri, on doit recouvrir le bouchon de cire pour empêcher le renouvellement de l'air.

Dans les pharmacies on coule la potasse fondue dans une lingotière en fer ou en bronze, en deux pièces juxtaposées dans lesquelles sont forés des trous cylindriques, parallèles, d'où l'on retire les

Digitized by Google

baguettes de potasse en séparant les deux pièces de la lingotière. Ces deux pièces pénétrent dans un socle creux, et sont maintenues en haut par un encadrement que l'on enlève à volonté (*fig.* 126).

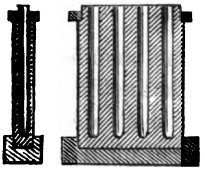


Fig. 126.

La proportion d'eau que l'on emploie pour décarbonater la potasse n'est pas prise arbitrairement; si l'on n'en employait que cinq ou six fois autant que de carbonate de potasse, la chaux ne le décomposerait pas, M. Mittcherlich dit même que l'on ne parvient à une décomposition facile et complète qu'au moyen de 50 parties d'eau contre 1 de carbonate. Il est certain qu'avec cette proportion d'eau, la décomposition est obtenue très-rapidement; mais, comme la chaux est un peu soluble dans l'eau, plus on en met, plus on dissout de chaux; et l'on a en outre une beaucoup plus longue évaporation à faire; d'où il résulte que la potasse est exposée plus longtemps à absorber l'acide carbonique de l'air.

La potasse ainsi obtenue est nommée *potasse à la chaux;* c'est elle que l'on emploie comme pierre à cautère. Elle sert aussi à la fabrication de savons mous. Pour ce dernier usage, on la prépare à froid; et l'on n'a pas besoin de l'évaporer à siccité, mais seulement à l'état de lessive plus ou moins concentrée. On obtient ce résultat en prenant un tonneau ouvert en haut et pourvu d'un double fond, percé de trous et recouvert de paille, qui sert de filtre : au-dessous du double fond se trouve un robinet en bois. On place sur cette paille un mélange intime de 1 partie de carbonate de potasse en poudre et de 2 de chaux vive, que l'on fait déliter au moment de s'en servir. On couvre le tonneau, et l'on abandonne la matière pendant quelques jours. On découvre alors le tonneau que l'on remplit d'eau : douze heures après on ouvre le robinet pour laisser écouler le liquide qui constitue une lessive forte. Lorsque tout est passé, on ferme le robinet, et on introduit dans le tonneau une nouvelle quantité d'eau qu'on tire au bout de quelque temps, et qui est une lessive faible.

La potasse obtenue de cette manière n'est pas pure; car le carbonate provenant de l'incinération des plantes contient des chlorures et sulfates solubles qui restent dans la dissolution, ainsi que du silicate et de l'aluminate de potasse; la chaux elle-même est loin d'être pure, à moins qu'on ne l'ait préparée avec du marbre blanc; elle ne peut pas servir de réactif pour les analyses dans lesquelles on veut déterminer, non-seulement la nature des composants de la matière

Digitized by Google

que l'on traite, ce qui constitue *l'analyse qualitative*, mais bien la proportion exacte de ces divers composants, ce qui est alors *l'analyse quantitative*. On peut éliminer la silice et l'alumine, selon M. Wurtz, en chauffant le carbonate de potasse du commerce avec du carbonate d'ammoniaque qui se décompose et cède son acide qui décompose le silicate et l'aluminate; la silice et l'alumine isolées par ce moyen ne sont plus solubles.

Pour l'employer aux analyses, il faut avoir de la potasse aussi pure que possible; mais on ne doit pas espérer cependant l'avoir jamais d'une pureté absolue. On ne peut se servir du carbonate de potasse que l'on trouve dans le commerce; on le prépare en décomposant un sel de potasse qui se dépose dans les tonneaux pendant que le vin se dépouille, et que l'on nomme *tartre :* on le mêle avec la moitié de son poids du nitrate de potasse que l'on a dû purifier avec soin pour lui enlever le chlorure qu'il contiendrait sans cela; il est même préférable d'employer le tartre seul; en tout cas, il ne faut projeter la matière que par petites parties dans une chaudière de fonte peu profonde dont le fond est chauffé au rouge : le tartre brûle avec déflagration, s'il est mêlé avec du nitre; on n'ajoute une nouvelle quantité du mélange que quand la portion que l'on vient de mettre dans la chaudière est entièrement brûlée; il faut remuer la matière avec une longue spatule de fer, pour empêcher la masse de s'attacher au fond de la chaudière et faciliter l'incinération; on chauffe jusqu'à ce que le résidu soit presque blanc.

On traite par l'eau ce résidu, toujours mêlé d'un peu de charbon, et l'on filtre la dissolution que l'on évapore à siccité dans une chaudière de fonte. Le carbonate ainsi obtenu ne peut contenir d'étranger au carbonate de potasse que des traces de soude, mais ni chlorures, ni sulfates, surtout si l'on ne s'est pas servi de nitre.

La chaux que l'on emploie pour rendre ce carbonate caustique doit être faite avec du marbre blanc, ainsi que cela a été dit plus haut, non-seulement parce que la pierre à chaux ordinaire contient souvent des chlorures, mais aussi souvent des quantités plus ou moins sensibles d'argile dont l'alumine se dissoudrait dans la potasse en s'y combinant.

Ce mode d'opération n'est presque jamais employé pour obtenir la potasse pure; il est plus commode de traiter la potasse à la chaux ordinaire par l'alcool; pour cela on la brise en petits fragments que l'on introduit dans un flacon, et l'on verse dessus de l'alcool à 90° de l'alcoomètre, dont on achève de remplir le flacon que l'on bouche.

Digitized by Google

TRIARSENITE D'IODURE DE POTASSIUM, $KI, 3 As O^3$.

L'iodure de potassium est basique, de même que le chlorure et le bromure du même métal, et peut former des combinaisons salines non-seulement avec les iodures acides, mais encore avec les chlorures et bromures qui jouissent de cette aptitude, et même avec quelques acides oxygénés. L'acide arsenieux est dans ce cas, et forme un triarsénite qui est blanc, pulvérulent, à peine soluble à froid; 100 parties d'eau bouillante en dissolvent seulement 5 de ce composé, qui se dépose presque entièrement par le refroidissement; à + 280° ce corps se décompose, l'acide arsenieux se volatilise en entier.

On obtient ce composé soit en faisant bouillir une dissolution d'iodure de potassium avec de l'acide arsenieux, soit de l'arsénite de potasse avec de l'iode. M. Emmet, qui a obtenu ce produit, l'a trouvé composé de :

Iodure de potassium.	36,7
Acide arsenieux..	63,3
	100,0

Ces nombres ne s'accordent pas tout à fait avec la formule qu'on lui donne.

FLUORURE DE POTASSIUM, KFl. =57,2 ou 72 9,8.

Le fluorure de potassium est inodore, sa saveur est salée et âcre; il est déliquescent, fortement alcalin et très-soluble dans l'eau. On peut l'obtenir cristallisé par une évaporation opérée à une température qui ne dépasse pas + 40°. Les cristaux sont, comme ceux des chlorures, bromures, etc., des cubes ou des prismes droits à base carrée, et présentant une croix diagonale perpendiculaire à l'axe; il se présente aussi en forme de trémies, comme le sel marin; on ne peut les conserver que dans un flacon bien sec et bouchant parfaitement, sans quoi ils se liquéfient; ces cristaux sont anhydres. Ce corps est très-peu soluble dans l'alcool.

M. H. Rose a observé ce sel en cristaux contenant 4 équivalents d'eau combinée. Pour l'obtenir ainsi, on fait couler doucement de l'alcool à 90° à la surface d'une dissolution concentrée de fluorure de potassium dans un flacon que l'on bouche hermétiquement. L'alcool absorbe lentement une partie de l'eau de la dissolution, et

Digitized by Google

on peut ajouter ensuite du nitrate d'argent pour doser directement le chlore.

On peut aussi se servir d'une dissolution de chlorure de mercure dont on met en excès, l'iodure de ce métal étant insoluble, tandis que les chlorure et bromure correspondants restent en dissolution; on peut ensuite ajouter du nitrate d'argent; puis on reconnaît s'il y a du brome par l'action du chlore, puis de l'éther.

Quelquefois l'iodure peut contenir un peu de carbonate de potasse; dans ce cas, sa dissolution traitée par un acide fait effervescence, et, si l'on veut doser la proportion de carbonate, il faut traiter un poids déterminé de l'iodure par l'alcool à 90° c., qui dissout l'iodure et laisse le carbonate; s'il s'y trouvait de l'iodate de potasse, il ne se dissoudrait pas non plus; on le distinguerait du carbonate à ce qu'il fuserait sur un charbon rouge, et ne ferait pas effervescence avec les acides : on peut aussi déterminer la proportion de carbonate au moyen d'acide sulfurique titré.

On peut encore déceler la présence de l'iodate en dissolvant l'iodure dans de l'eau bouillante dont on a expulsé l'air par l'ébullition prolongée, puis y versant une dissolution bouillante d'acide tartrique, qui s'empare de la potasse et met de l'acide iodhydrique en liberté, lequel ne colore pas la liqueur instantanément, s'il n'y a que de l'iodure; mais s'il y a de l'iodate, l'acide iodique devenant libre en même temps, ces deux acides se décomposent mutuellement en produisant de l'eau et de l'iode qui colore *immédiatement* la liqueur. S'il n'y a pas d'iodate, il y a bien aussi coloration, mais au bout d'un certain temps: c'est alors l'oxygène de l'air qui opère lentement la décomposition de l'acide iodhydrique.

Le proto-iodure de potassium peut se combiner avec deux autres proportions d'iode. Ces bi et triiodures se préparent de la même manière que les bi et tribromures. Le biiodure traité par un acide se décompose en donnant un produit acide représenté par la formule HI^2.

Le proto-iodure de potassium existe tout formé dans les cendres de varech. Il est composé de :

Potassium. . . .	23,82
Iode.	76,18
	100,00

Digitized by Google

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM,

KFl, FlH = 76,2 ou 982,1.

Le fluorure de potassium, étant basique comme les combinaisons précédentes, peut s'allier aux combinaisons acides du fluor, et constituer des fluosels. L'acide fluorhydrique se combine avec lui à équivalents égaux; on nomme quelquefois cette combinaison *fluorure acide de potassium*. On peut l'obtenir cristallisé en cubes, ou plutôt en tables carrées qui sont anhydres; on peut l'obtenir facilement en saturant une dissolution de potasse par de l'acide fluorhydrique, y ajoutant ensuite une quantité du même acide égale à celle qui a été nécessaire pour obtenir la saluration, puis évaporant à une douce chaleur dans une capsule de platine pour le faire cristalliser : souvent, par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse composée de lames distinctes qui se croisent. Si l'on chauffe fortement, l'acide fluorhydrique se dégage; il ne reste que le fluorure de potassium.

Ce sel présente une propriété remarquable : il est très-soluble dans l'eau pure, et très-peu dans l'eau qui contient de l'acide fluorhydrique.

FLUOBORURE DE POTASSIUM, KFl, $BoFl^3$ = 122,1 ou 1685,35.

Le fluorure de bore ou acide fluoborique se combine facilement avec le fluorure de potassium quand on le verse très-lentement dans la dissolution de ce sel : chaque goutte qui tombe donne lieu à la précipitation d'un corps gélatineux transparent, à peine soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout pas 1 pour 100; il est plus soluble à la température de l'ébullition, et la dissolution filtrée bouillante laisse déposer par le refroidissement de très-petits cristaux anhydres brillants. Si l'on dessèche à une douce chaleur le sel gélatineux, il se réduit en poudre blanche très-fine. Si on laisse seulement égoutter sur un filtre et qu'on le comprime entre les doigts, il produit le même bruit que l'amidon. Il est un peu soluble dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid; il se dissout aussi, sans décomposition, dans l'ammoniaque liquide : l'ammoniaque n'a aucune action dans ce cas, c'est son eau qui agit seule comme dissolvant. Il se dissout aussi sans décomposition dans les dissolutions de carbonates alcalins, car il n'y a pas dégagement d'acide carbonique, et par le refroidisse-

Digitized by Google

ment de la liqueur le fluoborure se dépose sans avoir éprouvé de modification.

La chaleur le fait fondre d'abord, puis, vers le rouge naissant, le fluorure de bore se dégage en se décomposant en partie si le sel est humide; il se dépose alors de l'acide borique provenant de la décomposition de l'eau qui cède son oxygène au bore et son hydrogène au fluor, lequel se dégage à l'état d'acide fluorhydrique. Il est composé de :

Potassium. . .	32,12	ou Fluorure de potassium. .	46,86
Fluor.	59,95	Fluorure de bore.	53,14
Bore.	8,93		100,00
	100,00		

Ce corps ne sert que pour la préparation du bore.

FLUOSILICIURE DE POTASSIUM, $KFl, SiFl^3 = 132,6$ ou 1715,9.

Ce composé, lorsqu'il est hydraté, a l'aspect gélatineux ; il est demi-transparent; si on le sèche, il se réduit en poudre presque impalpable, blanche, douce au toucher, ce qui ne permet pas de le confondre avec l'acide silicique, qui dans le même état est toujours rude. Le fluosiliciure de potassium est à peine soluble dans l'eau à froid ; il l'est sensiblement à la température de l'ébullition : la dissolution, en se refroidissant, l'abandonne sous forme de petits grains blancs cristallins anhydres.

Les alcalis et leurs carbonates n'agissent pas sur ce composé à la température ordinaire; mais, si l'on fait bouillir le mélange, il se dissout en se décomposant : par le refroidissement, l'acide silicique libre se dépose en gelée; la dissolution ne contient que du fluorure de potassium. Lorsqu'on chauffe ce sel au rouge naissant dans un creuset de platine, il fond, entre en ébullition en dégageant du fluorure de silicium, et il ne reste que du fluorure de potassium.

On obtient le fluosiliciure de potassium toutes les fois que l'on met le fluorure de silicium en contact avec la dissolution d'un sel quelconque de potasse : la liqueur ne tarde pas à se troubler, et finit par se prendre en masse gélatineuse. Lorsque l'on emploie le fluorure de silicium à l'état de gaz, il faut que le tube abducteur plonge dans

Digitized by Google

du mercure placé au fond du vase : sans cette précaution, il serait promptement obstrué. Il est composé de :

Potassium.	29,56	ou Fluorure de potassium.	43,13
Silicium.	16,16		
Fluor.	54,38	Fluorure de silicium. .	56,87
	100,00		100,00

Le fluorure de silicium et de potassium sert seulement dans les laboratoires, principalement pour obtenir le silicium.

CYANURE DE POTASSIUM, KC^2N ou KCy = 65,2 ou 815.

Le cyanure de potassium est blanc, inodore quand il est sec ; sa saveur âcre et amère est en même temps alcaline, et laisse un goût d'amandes amères. Il attire l'humidité de l'air, en absorbe l'acide carbonique, et répand alors une odeur d'acide cyanhydrique; si on le laisse exposé longtemps à l'air, il finit par être complétement transformé en carbonate : on doit donc le conserver dans des flacons parfaitement secs et bien bouchés. Le cyanure de potassium, chauffé au rouge à l'abri du contact de l'air, ne se décompose pas; mais, si on le chauffe au rouge-blanc, il se décompose en produisant probablement un carbure de potassium, car il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène. Chauffé au rouge au contact de l'air, il se change en cyanate. On obtient le même résultat en le chauffant avec les corps oxydants, comme le bioxyde de manganèse : il réduit à l'état métallique un grand nombre d'oxydes; M. Liebig le considère comme un des meilleurs réducteurs. Il est entièrement soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid : on peut ainsi l'obtenir cristallisé en cubes anhydres semblables aux chlorures, etc., ces cristaux sont facilement fusibles; la dissolution a une forte réaction alcaline. Ce sel est à peine soluble dans l'alcool à 93° c, et, si l'on ajoute de l'alcool en quantité un peu considérable dans sa dissolution aqueuse, il en est précipité.

La dissolution aqueuse et concentrée du cyanure de potassium, chauffée à l'abri du contact de l'air, se décompose aussi, mais d'une autre manière qu'au contact de l'air : dans ce cas, l'eau se décompose, il se produit de l'ammoniaque que l'on peut recueillir si l'on se sert d'un vase distillatoire, et de l'acide formique qui se combine avec une partie de la potasse qui se forme en même temps, le reste de la po-

Digitized by Google

tasse y est à l'état d'hydrate. Ce sel est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique. La dissolution de cyanure de potassium peut dissoudre, sans le contact de l'air, les métaux de la 3e section; elle en dissout quelques autres au contact de l'air, même l'or et l'argent. M. Essner n'est pas parvenu à y dissoudre l'étain, le platine ni le mercure. La plupart des oxydes métalliques s'y dissolvent. Ces propriétés sont utilisées pour la dorure, l'argenture, etc.

PRÉPARATION.

On peut obtenir le cyanure de potassium : 1° en chauffant ce métal dans une cloche courbe pleine de cyanogène sec sur le mercure; 2° en faisant arriver lentement de la vapeur d'acide cyanhydrique pur dans une dissolution d'hydrate de potasse dans 4 fois son poids d'alcool : cette dissolution doit être placée dans un flacon que l'on plonge dans un vase contenant de l'eau et de la glace, parce que, la combinaison s'opérant avec dégagement de chaleur, une partie de l'acide cyanhydrique pourrait ne pas être retenue et causerait des accidents graves; c'est pourquoi il est essentiel de ne faire dégager l'acide cyanhydrique que très-lentement. Le cyanure, qui n'est presque pas soluble dans l'alcool, se dépose en grande quantité. Dès que l'opération est terminée, et on le reconnaît à ce que la liqueur d'où se dégage l'acide cyanhydrique fait des soubresauts, on jette le liquide sur un filtre qui retient le cyanure qu'on lave avec de l'alcool pour entraîner l'excès de potasse, on presse le filtre quand il est égoutté, et l'on dessèche rapidement sur une étuve chauffée d'avance.

Ce procédé, très-bon pour les laboratoires, ne peut convenir pour la préparation industrielle de ce composé, dont on consomme des quantités considérables pour la dorure, l'argenture, etc.

Dans les arts, on l'obtient au moyen d'une combinaison que l'on peut considérer comme un cyanure double de potassium et de fer, dont la formule est $2\,K,Cy + Fe,Cy$, ou K^2,Fe,Cy^3, et qui est nommée *prussiate de potasse* et *ferrocyanure de potassium*. Ce sel contient de l'eau de cristallisation qu'il faut avant tout faire disparaître en le desséchant complétement après l'avoir réduit en poudre; on le place alors dans de grands creusets en fer que l'on ferme par un couvercle, et l'on élève la température au rouge-blanc : cette température est nécessaire pour opérer entièrement la décomposition du cyanure de fer; le cyanure de potassium, indécomposable par la chaleur seule,

Digitized by Google

fond et devient alors très-fluide; le résidu de la décomposition du cyanure de fer, qui est un carbure de ce métal, se dépose au fond de la masse. Pour reconnaître si la décomposition est achevée, on plonge dans la masse fondue un fil de fer dont on a recourbé l'extrémité en anneau qui retient une goutte de la matière, qui est tout à fait incolore si la réaction est achevée; s'il restait une partie du prussiate non décomposée, la petite perle aurait une nuance plus ou moins jaune, selon que l'opération serait plus ou moins avancée. L'équation suivante représente la réaction Cy représentant C^2N. on a $K^2,Fe, 3\,(C^2N) = 2\,(KC^2N) + FeC^2 + N$.

Lorsque l'opération est terminée, on laisse déposer le carbure de fer, et l'on coule le cyanure limpide sur une plaque où il se solidifie; on le brise pendant qu'il est chaud pour le renfermer promptement dans des vases très-secs que l'on bouche immédiatement. Lorsque la masse coulée a une certaine épaisseur, on aperçoit souvent dans la cassure des cristaux cubiques volumineux.

Le cyanure de potassium s'obtient principalement par la calcination au rouge d'un mélange de potasse du commerce avec des matières animales, telles que le sang desséché, la râpure de corne, etc. Mais cette opération a pour but d'obtenir le prussiate de potasse ou ferrocyanure de potassium.

M. Desfosses est parvenu à l'obtenir sans l'intervention de matières animales; il fait seulement arriver un courant d'air sur un mélange de potasse du commerce et de charbon chauffé au rouge : cette opération, qui présente quelques difficultés d'exécution, est pratiquée surtout en Angleterre.

Enfin le cyanure de potassium se forme souvent dans les hauts fourneaux près des tuyères et autour de l'espèce d'entonnoir placé près du gueulard pour prendre le gaz oxyde de carbone : il s'en était fait un dépôt semblable très-abondant aux hauts fourneaux de Sclessin près Liége, où le gaz est utilisé pour chauffer les chaudières des machines soufflantes; ce dépôt se formant sans interruption, s'il était plus facile de le recueillir, serait une très-abondante source de ce produit.

USAGES.

Le cyanure de potassium n'est employé dans les arts que pour préparer les bains qui servent à l'application des divers métaux par voie électro-chimique, et dans les laboratoires comme réactif, quoique

Digitized by Google

rarement. Ses applications en médecine sont rares, et demandent toujours beaucoup de circonspection en raison de ses propriétés vénéneuses. C'est principalement en dissolution qu'on l'emploie; on prépare une potion pectorale d'après la formule suivante :

Eau de laitue.	64 grammes.
Cyanure de potassium sec. . . .	5 centigrammes.
Sirop de guimauve.	32 grammes.

On augmente graduellement les doses.

M. Magendie a proposé une autre formule dans laquelle la proportion de cyanure est relativement un peu plus faible; mais la différence n'est pas très-grande, car elle ne consiste que dans le rapport de 25 à 27 milligrammes.

Pour l'appliquer à l'extérieur contre les névralgies, on compose une solution calmante avec :

Cyanure de potassium.	1 gramme.
Eau distillée.	10 id.

Les fraudes ou altérations par suite de mauvais moyen de conservation présentent de graves inconvénients pour les usages médicaux : en effet, cette combinaison ne peut être employée qu'à dose très-faible; or, si un médecin sait que ces doses ne produisent aucun effet, il croit devoir les augmenter, et si, n'ayant pas confiance dans le pharmacien, on a recours à un autre dont le cyanure soit pur, la plus forte dose ordonnée peut causer la mort.

Nous avons trouvé, dans une expertise de médicaments, du cyanure de potassium qui ne contenait pas plus de 33 $\frac{0}{0}$ de cyanure, le reste était du carbonate de potasse. On ne saurait donc trop recommander les soins nécessaires à la conservation de ce médicament dans les officines.

Le cyanure de potassium peut être essayé par plusieurs moyens pour découvrir les corps étrangers qui s'y trouvent, ou par une mauvaise fabrication, ou par l'altération qu'il subit à l'air. Il peut contenir : 1° du prussiate de potasse, si la décomposition n'a pas été faite avec assez de soin; 2° du sulfure de potassium, si le prussiate qui a servi à sa préparation contenait du sulfate de potasse; 3° enfin du carbonate de potasse, s'il n'a pas été conservé à l'abri de l'air humide.

Il est facile de reconnaître la présence du prussiate de potasse en traitant la dissolution par un sel de peroxyde de fer, qui donnera un précipité bleu de Prusse, s'il y a du prussiate, et seulement un

Digitized by Google

précipité verdâtre, s'il n'y en a pas. S'il y avait du sulfure de potassium, en traitant le dissolution par le nitrate d'argent, ou un sel de plomb, on aurait un précipité noir. Le nitrate d'argent offre un avantage sur le sel de plomb, en ce qu'il sert en même temps, dans le cas où il n'y a pas de sulfure, à reconnaître s'il y a du carbonate de potasse, qui donne un précipité en même temps que le cyanure ; pour reconnaître s'il y a du carbonate d'argent on traite par l'acide nitrique pur et étendu d'eau le dépôt préalablement lavé par décantation. L'acide nitrique dissout le carbonate d'argent avec effervescence, et laisse le cyanure que l'on peut sécher et peser pour en déterminer la proportion.

M. Gelin a proposé un autre procédé pour doser la quantité réelle de cyanure de potassium. On dissout 5 décigrammes du cyanure dans 50 grammes d'eau, on y ajoute 1 décilitre d'eau chargée d'acide carbonique, et l'on complète 1 litre avec le tout.

D'un autre côté, on dissout 97 centigrammes d'iode dans 24 grammes d'alcool, et l'on verse cette dissolution goutte à goutte dans celle du cyanure, jusqu'à ce qu'il se produise une coloration jaune persistante ; si l'on a employé toute la dissolution d'iode, le cyanure est pur, la quantité de teinture d'iode restant est proportionnelle à la quantité de corps étrangers contenus dans le cyanure. Le cyanure de potassium est composé de :

Potassium.	60,07
Cyanogène. . . .	39,93
	100,00

SULFOCYANURE DE POTASSIUM, $KCyS^2$ ou KC^2NS^2 = 97,2 ou 1215.

Le sulfocyanure de potassium (*rhodanure* de Berzélius) est un sel incolore, il attire l'humidité de l'air et est extrêmement soluble dans l'eau, sa saveur ressemble à celle du nitrate de potasse quand il est humide, il a l'odeur de l'*asta fœtida*. Lorsqu'on le chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air, il ne se décompose pas, il fond, est transparent jusqu'à ce qu'il se solidifie, il devient alors opaque et cristallin. Chauffé au contact de l'air, il se décompose ; il reste du sulfate de potasse.

Ce sel se décompose au contact de l'air humide, ou s'il n'est pas desséché, il se forme du carbonate d'ammoniaque, il reste du sul-

Digitized by Google

fure de potassium : la décomposition s'opère aussi, lentement, dans les dissolutions étendues.

Lorsqu'on le dissout dans l'eau il produit un abaissement considérable de température. M. Marchand a observé qu'en dissolvant 500 grammes de sulfocyanure de potassium dans 500 grammes d'eau à + 18°, la température baissait à — 16° et même à — 20°. Ainsi il y a une différence minimum de 34°. C'est le froid le plus grand produit par la simple dissolution d'un sel dans l'eau.

Il cristallise en prismes qui ressemblent à ceux du nitrate de potasse et qui sont anhydres. Ce sel est également soluble dans l'alcool, où on le fait cristalliser pour le séparer des composés auxquels il se trouve mêlé par la préparation.

Lorsque l'acide nitrique contient des acides hyponitrique ou nitreux, il colore en rouge la dissolution aqueuse de sulfocyanure de potassium. Les sels de peroxyde de fer sont colorés en rouge de sang par le sulfocyanure ; la couleur est si intense que l'on peut reconnaître par ce moyen la présence des traces de ce peroxyde dans une dissolution.

PRÉPARATION.

On peut obtenir le sulfocyanure de potassium par plusieurs procédés; les plus usités consistent : 1° à chauffer dans un ballon de verre un mélange de 2 de ferrocyanure de potassium avec 1 de soufre, jusqu'à ce que la masse soit complètement fondue; il se forme du sulfocyanure de potassium et du sulfure de fer, mais en même temps à la température nécessaire pour achever la réaction une partie de sulfocyanure se décompose ; il se forme du nitrogène et du sulfure de carbone qui se dégagent : si l'on pouvait éviter une trop forte chaleur, on n'aurait qu'un mélange de sulfocyanure de potassium et de fer. En traitant ce mélange par le carbonate de potasse, on précipite le fer à l'état de carbonate, et le potassium s'y substitue ; il ne reste que du sulfocyanure de potassium que l'on sépare du carbonate de fer par filtration, on évapore à siccité et l'on traite par l'alcool bouillant, qui ne dissout pas le carbonate de potasse que l'on a dû employer en excès. La liqueur alcoolique est concentrée par distillation pour la faire cristalliser.

Selon M. Liebig, on réussit plus facilement en chauffant en vase clos un mélange de 46 parties de ferrocyanure de potassium desséché, 17 parties de carbonate de potasse récemment calciné et 16 parties de soufre : quand l'opération est terminée, c'est-à-dire quand

Digitized by Google

tout est parfaitement fondu, on traite le résidu de la calcination par l'alcool bouillant pour séparer le sulfate de potasse et le sulfure de fer qui se sont produits. Le sulfocyanure de potassium est composé de :

Potassium.	40,33
Cyanogène.	26,74
Soufre.	32,93
	100,00

Il ne sert que comme réactif dans les laboratoires.

SÉLÉNICYANURE DE POTASSIUM, $KCy\,Se^2 = 143,8$ ou 1797.

Le sélénicyanure de potassium ressemble beaucoup au sulfocyanure; il cristallise plus difficilement, mais de la même manière; les cristaux sont anhydres, ses dissolutions sont colorées en rouge par les acides. On le prépare en faisant fondre à vase clos un mélange de ferrocyanure de potassium avec du sélénium en excès; pendant l'opération il se forme en même temps du séléniure de fer et du séléniure de carbone. On traite par l'eau le résidu de la calcination, on filtre et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse; le sélénicyanure cristallise par le refroidissement. On l'obtient aussi en faisant bouillir une dissolution de cyanure de potassium avec du sélénium récemment obtenu par précipitation.

Cette combinaison, qui a été peu étudiée, est sans usages.

TELLURICYANURE DE POTASSIUM, $K\,Cy\,Te^2$.

Cette combinaison est à peine connue; on la suppose constituée de la même manière que le sulfo et le sélénicyanure de potassium, et devant être représentée par la formule $KCy\,Te^2$. Elle est moins stable que les corps précédents, l'eau la décompose en cyanure de potassium, qui se dissout en tellure qui se dépose.

SULFURE DE POTASSIUM.

Le potassium s'unit au soufre en beaucoup plus de proportions diverses qu'avec l'oxygène. Ces deux corps forment cinq combinaisons simples, KS, KS^2, KS^3, KS^4 et KS^5, et deux combinaisons qui sont des sulfures salins, $K^2S^7 = KS^2 + KS^5$; l'autre $K^2S^9 =$

Digitized by Google

$KS^4 + KS^5$. Dans ces deux combinaisons, le sulfure KS^5 fonctionne comme acide, la première sulfure; qui est une sulfobase énergique, se combine avec l'acide sulfhydrique à équivalents égaux, en produisant un sulfhydrate de sulfure de potassium, représenté par la formule KS, HS.

PROTO ou **MONOSULFURE DE POTASSIUM**, KS = 65,2 ou 690.

Le protosulfure et le trisulfure correspondant au protoxyde et au tritoxyde de potassium.

Le monosulfure de potassium obtenu par voie sèche est en masse d'un rouge foncé, ayant presque la couleur du cinabre; sa cassure est lamelleuse cristalline; il a une odeur et une saveur sulfureuses, et est vénéneux. Il ne brûle pas facilement à l'air, parce qu'il se recouvre d'une pellicule de sulfate de potasse, qui garantit le reste du sulfure. Cependant, en l'obtenant dans un grand état de division, il est pulvérulent; il est si combustible qu'il est pyrophorique, c'est-à-dire qu'il prend feu quand on le projette dans l'air. Il est très-hygrométrique, et se transforme à l'air humide en un liquide jaunâtre; il est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est incolore, elle a une forte réaction alcaline.

La dissolution de monosulfure de potassium absorbe facilement l'oxygène de l'air, il se forme de l'hyposulfite de potasse, même dans un flacon lorsqu'il n'est pas entièrement plein, et l'atmosphère du flacon n'est plus composée que de nitrogène.

PRÉPARATION.

On peut préparer le monosulfure de potassium par voie sèche et par voie humide. Pour le premier procédé on fait un mélange de sulfate de potasse et de charbon que l'on chauffe au rouge dans un creuset couvert; il faut mettre un petit excès de charbon, et même recouvrir le mélange de charbon en poudre; l'acide sulfurique et la potasse sont décomposés; il reste le sulfure qui fond en masse rougeâtre. Si l'on porphyrise le sulfate de potasse avec la moitié de son poids de noir de fumée, et que l'on chauffe dans une cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz par le tube abducteur que l'on y a adapté, on obtient le sulfure pyrophorique, qui est connu sous le nom de *pyrophore de Gay-Lussac*. Dès que l'opération est terminée, on enlève le bouchon que porte le tube, et on le remplace par

Digitized by Google

un bouchon fermant hermétiquement la cornue qu'il faut laisser refroidir lentement : il est nécessaire, pour bien réussir, de n'élever la température qu'autant qu'il est nécessaire pour opérer la décomposition, pendant laquelle il se dégage de l'oxyde de carbone. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$HO, SO^3 + 4\,C = KS + 4\,CO.$$

Lorsqu'on veut préparer le monosulfure par voie humide, on fait passer un excès de gaz sulfhydrique dans la moitié d'une dissolution de potasse caustique, ou même de carbonate de potasse pur. On obtient ainsi le sulfhydrate de sulfure de potassium KS,HS. Lorsque la saturation est achevée, ce que l'on reconnaît à ce que le gaz cesse d'être absorbé, on ajoute la moitié de la dissolution de potasse qui a été mise en réserve ; cette potasse décompose l'acide sulfhydrique pour produire de l'eau et une nouvelle quantité de monosulfure de potassium.

$$KS,HS + KO = 2\,KS + HO.$$

Ce procédé est le seul qui donne du monosulfure ; par la voie sèche il y a toujours formation d'une certaine quantité de bisulfure, car, lorsqu'on traite sa dissolution par un acide, il y a toujours un peu de soufre mis en liberté, qui trouble la dissolution.

La dissolution du monosulfure, obtenu par voie humide, évaporée convenablement, se prend en masse cristalline incolore.

Lorsque l'on veut être certain d'avoir une dissolution de monosulfure ne contenant pas de polysulfure, on introduit dans le flacon de la limaille grossière de cuivre ; ce métal s'empare du soufre constituant le polysulfure.

Ce monosulfure est un réactif très-employé dans les analyses ; il forme, ainsi que les autres sulfures alcalines, des précipités dans presque toutes les dissolutions des sels métalliques ; ces précipités sont souvent de couleurs différentes et caractéristiques, qui servent ainsi à déterminer la nature du métal en dissolution ; et ce sulfure étant une sulfobase très-énergique, il peut se combiner avec les sulfures métalliques qui sont des sulfacides, et les dissoudre alors, ce qui donne le moyen de séparer les métaux dont les sulfures sont dans ce cas, de ceux dont les sulfures indifférents.

Le monosulfure de potassium est composé de :

Potassium.	70,9
Soufre.	29,1
	100,0

Digitized by Google

BISULFURE DE POTASSIUM, $KS^2 = 71,2$ ou 890.

On obtient toujours ce bisulfure par voie humide; lorsqu'on évapore sa dissolution à l'abri du contact de l'air, et qu'on élève la température, il fond en une masse jaune orangé non cristalline : il est très-soluble dans l'eau dans l'alcool. On l'obtient en dissolvant le sulfhydrante de monosulfure dans l'alcool, et ne bouchant pas hermétiquement le flacon, l'hydrogène de l'acide sulfhydrique brûle lentement par l'oxygène de l'air : le monosulfure se combine avec l'équivalent de soufre devenu libre.

$$KS, HS + O = KS^2 + HO.$$

Il est composé de :

Potassium.	54,9
Soufre.	45,1
	100,0

TRISULFURE DE POTASSIUM, $KS^3 = 87,2$ ou 1090.

Ce sulfure est rarement obtenu pur, mais on peut le préparer en faisant passer un courant de vapeur de sulfure de carbone sur du carbonate de potasse chauffé au rouge dans un tube de porcelaine; dans cet état de pureté il est sans usage, mais le trisulfure mêlé de sulfate de potasse est préparé en grande quantité pour le besoin de la médecine; on le nomme alors *foie de soufre*. Il est en masse solide, jaune-rougeâtre, extrêmement soluble dans l'eau. On le prépare en chauffant à une température élevée un mélange de 4 équivalents de carbonate de potasse et de 10 de soufre, ou 100 de carbonate de potasse sec et 58,22 de soufre. L'opération peut se faire dans un ballon de verre ou dans un creuset jusqu'au rouge naissant; la matière fond, et l'on continue de chauffer tant qu'il se dégage de l'acide carbonique : il reste un mélange de sulfure et de sulfate.

$$4\,KO + 10\,S = KO,SO^3 + 3\,KS^3.$$

Lorsque ce sulfure est pur, il est composé de :

Potassium.	44,8
Soufre.	55,2
	100,0

Digitized by Google

QUADRISULFURE DE POTASSIUM, KS^4 = 103,2 ou 1290.

Ce sulfure solide ressemble au précédent par son aspect ; c'est une sorte de *foie de soufre*. On l'obtient en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du sulfate de potasse chauffé au rouge dans un tube de porcelaine jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide carbonique ; la haute température à laquelle la réaction se produit fait dégager un des cinq équivalents de soufre qui se trouve en présence du potassium. En effet, $KO,SO^3 + 2\,CS^2$ devraient donner $KS^5 + 2\,CO^2$; mais on obtient réellement $KS^4 + 2\,CO^2 + S$. Il se peut que le courant de vapeur de sulfure de carbone et d'acide carbonique facilite l'expulsion du cinquième équivalent de soufre pour ne laisser que le quadrisulfure plus stable. Ce sulfure est composé de :

Potassium. . .	37,84
Soufre. . . .	62,16
	100,00

QUINTISULFURE DE POTASSIUM, KS^5 = 119,2 ou 1490.

Ce sulfure est le *foie de soufre* ordinaire des pharmaciens ; il est d'une couleur jaune-verdâtre foncée ; il attire aussi facilement l'humidité de l'air que les autres sulfures de potassium : il répand alors, comme ces dernières, une odeur sensible d'acide sulfhydrique, ce qui provient de l'action de l'acide carbonique de l'air se combinant avec la potasse qui se produit au contact de l'oxygène. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On prépare ce quintisulfure en chauffant le carbonate de potasse sec avec un excès de soufre ; ainsi avec 100 de carbonate de potasse et 95 de soufre, la réaction s'opère à la température de la fusion du soufre ; on chauffe graduellement, parce que l'acide carbonique, en se dégageant trop rapidement, pourrait faire monter la matière par-dessus les bords de la chaudière de fonte dans laquelle on fait cette opération. Quand on agit, comme dans les pharmacies, sur des quantités un peu considérables, pendant l'opération le vase quel qu'il soit, doit être couvert pour empêcher le contact de l'air.

Lorsque la réaction est achevée et la masse bien fondue, on la coule sur une plaque de tôle, et l'on brise la matière encore chaude pour la renfermer dans des flacons secs que l'on bouche immédiatement.

Digitized by Google

On peut aussi préparer ce sulfure par voie humide, en faisant bouillir une dissolution de potasse caustique avec un grand excès de soufre; tant que la masse est chaude, la combinaison contient une proportion de soufre bien supérieure à celle qui est nécessaire pour constituer le quintisulfure; mais par le refroidissement cet excès de soufre se dépose; le quintisulfure reste mélangé, non pas, dans ce cas, avec du sulfate, comme lorsqu'on l'obtient par la voie sèche, mais avec de l'hyposulfite de potasse. Le quintisulfure est composé de :

Potassium.	33,75
Soufre.	67,25
	100,00

Il est probable que dans la préparation de ces divers polysulfures par la voie sèche on obtient souvent des mélanges de chacun d'eux.

SULFURE SALIN, K^2S^7 ou KS^2,KS^5.

Ce sulfure est transparent, rouge vineux, il a d'ailleurs des propriétés semblables à celles des autres polysulfures. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique sur du sulfate de potasse chauffé au rouge dans un tube de porcelaine jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau ; il se dépose en outre du soufre dans le tube. Il est donc probable, ainsi que le pensait Berzélius, que ce sulfure est bien en proportions définies, puisqu'il y a du soufre devenu libre qui, entraîné par l'excès du gaz, cristallise dans les parties froides du tube.

SULFURE SALIN, K^2S^9 ou KS^4,KS^5.

On obtient ce sulfure en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique sur du quadrisulfure mêlé de soufre chauffé dans un tube jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus de soufre.

On a donc une série de sulfures de potassium dans laquelle pour 1 équivalent de potassium il y a 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$, 5 de soufre.

Les polysulfures de potassium sont employés comme sulfures dans quelques expériences de laboratoire, mais ils sont surtout employés en médecine sous le nom de *foie de soufre*, c'est-à-dire toujours mêlés de sulfate ou d'hyposulfite de potasse; dans les affections de poitrine, on le donne à l'intérieur comme propre à faciliter l'expectoration, et c'est dans ce but qu'on ordonne les eaux miné-

Digitized by Google

rales sulfureuses, comme celles d'Enghien, etc. On s'en sert de même pour le croup. Ces sulfures de potassium sont souvent nommés aussi en pharmacie *sulfures de potasse*. On prépare ordinairement à cet effet un sirop, dans les proportions suivantes, sous le nom de *sirop de foie de soufre :*

Sulfure sec.	14 centigrammes.
Eau distillée. . . .	3 grammes.
Sirop simple. . . .	100 grammes.

Le sulfure qui sert à cette préparation doit être préparé avec du carbonate de potasse pur. Le sulfure de potassium exerçant une action toxique énergique, on doit le doser avec beaucoup de précision toutes les fois qu'il doit être pris à l'intérieur.

Cette préparation est peu usitée ; on préfère avec raison se servir des eaux sulfureuses naturelles, ou, à leur défaut, des eaux artificielles qui contiennent du sulfure de sodium, et non de potassium.

Les sulfures alcalins jouent un rôle beaucoup plus important pour les maladies de la peau, les plaies anciennes, les maladies scrofuleuses, et pour la préparation des bains artificiels de *Baréges*. On dissout, dans une quantité convenable d'eau, de la colle de Flandre, du sulfure de potasse liquide du *Codex*, qui est une dissolution marquant 30° à l'aréomètre de Baumé ; on les emploie dans les proportions suivantes :

Colle de Flandre.	1 kilogramme.
Sulfure liquide.	100 grammes.

On mêle le sulfure liquide à la dissolution de gélatine pour verser dans le bain ; on ajoute quelquefois un peu d'acide sulfurique. Mais la tête du malade doit être au-dessus des bords de la baignoire, et celle-ci doit être couverte : cette addition d'acide pouvant causer l'asphyxie, il vaut mieux s'en dispenser.

On prépare aussi, pour le traitement de la gale, une pommade dite de *Jadelot*. On l'obtient en ramollissant du savon blanc au moyen d'un peu d'eau, et en chauffant au bain-marie ; on y incorpore peu à peu de l'huile d'œillette, puis enfin le sulfure en poudre fine dans les proportions suivantes :

Savon blanc.	5
Huile.	10
Sulfure.	1

Digitized by Google

SULFOCARBONATE DE SULFURE DE POTASSIUM, $KS,CS^2 = 93,2$ ou 1165.

Le monosulfure de potassium se combine avec le sulfure de carbone, ou acide sulfocarbonique comme avec l'acide sulfhydrique, et donne un produit cristallin, jaune, soluble dans l'eau; l'alcool le dissout en petite quantité, en se colorant faiblement en jaune-rougeâtre. Ce composé fond au rouge naissant, puis se décompose en carbone et trisulfure de potassium.

On le prépare en faisant digérer le sulfure de carbone avec une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium; il se dépose en couche sirupeuse.

SÉLÉNIURE DE POTASSIUM, $KSe = 78,5$ ou 981.

Ce séléniure est gris d'acier, fusible, un peu volatil; sa cassure est cristalline; il est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge. La dissolution exposée à l'air se décompose; le potassium s'oxyde, absorbe l'acide carbonique, et le sélénium se dépose en poudre rouge. Traité par les acides, il dégage de l'acide sélénhydrique : ce composé est fortement alcalin, c'est une sélénibase énergique.

On peut obtenir le séléniure de potassium directement en chauffant du potassium et du sélénium ensemble : la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière. On peut aussi le préparer en fondant du carbonate de potasse avec du sélénium, ce qui produit un composé analogue aux foies de soufre; il contient du séléniure et du sélénite, et non du séléniate. Enfin, en faisant bouillir une dissolution concentrée de potasse caustique et du sélénium en poudre, on obtient un mélange semblable. Le séléniure qui se trouve dans ces préparations est un polyséléniure dont la constitution n'a pas été déterminée. Quand on les traite par l'eau, l'excès de sélénium se dépose. Le monoséléniure est composé de :

Potassium. . .	49,8
Sélénium. . .	50,2
	100,0

Digitized by Google

TELLURURE DE POTASSIUM, KTe = 103,7 ou 1296,5.

Le tellurure de potassium est gris, fusible à la chaleur rouge, soluble dans l'eau, à laquelle il donne une couleur d'un rouge pourpre; la dissolution abandonne promptement le tellure par l'action de l'air. Il peut se préparer directement ou en chauffant un mélange de 100 parties d'acide tellureux, de 20 de potasse et de 10 de charbon. Il est composé de :

Potassium. . .	37,8
Tellure. . . .	62,2
	100,0

CARBURE DE POTASSIUM.

Dans la préparation du potassium par le carbonate de potasse et le charbon, il reste dans la cornue une matière noire qui est une combinaison de potassium et de carbone, plus pesante que l'eau qu'elle décompose avec dégagement de gaz hydrogène carboné et avec production de carbonate de potasse : ce décomposé contient donc plus de 1 équivalent de carbone pour 1 de potassium. La matière qui est entraînée pendant la distillation du métal a probablement la même composition. On pense que le potassium résultant de cette opération est un autre carbure d'hydrogène; cependant Berzélius dit que le métal en morceaux, purs de tout mélange, mis en contact avec l'eau, donne du gaz hydrogène pur, et que la dissolution ne contient pas de traces d'acide carbonique : ce serait donc du potassium pur, et quand, en le mettant en contact avec l'eau, on obtient de l'hydrogène carboné et du carbonate de potasse, cela ne provient que d'un mélange du carbure entraîné avec le potassium lui-même. La composition de ce carbure n'a pas été déterminée.

BORURE ET SILICIURE DE POTASSIUM.

Ces deux combinaisons se forment quand on prépare le bore ou le silicium par le potassium. L'existence du borure n'est pas parfaitement démontrée; il est possible que le bore et le potassium ne soient qu'à l'état du mélange. L'existence du siliciure semble plus positive, parce que la matière brune qui se produit dans la réaction, traitée par l'eau, donne non-seulement de l'hydrogène, mais aussi

Digitized by Google

de l'acide silicique, et quelquefois même du silicate de potasse, si le potassium est en excès; ce qui pourrait faire supposer qu'il peut se produire des combinaisons de ces deux corps à diverses proportions.

PHOSPHURE DE POTASSIUM.

Le potassium paraît pouvoir former plusieurs combinaisons avec le phosphore, dont la couleur varie selon la proportion plus ou moins considérable de phosphore. Les deux corps se combinent directement avec production de chaleur. Il faut opérer nécessairement à l'abri du contact de l'air, en les chauffant soit dans du gaz nitrogène, soit sous l'huile de naphte. Le produit est de couleur chocolat foncé; il n'a pas l'éclat métallique que l'on trouve à un haut degré dans la plupart des phosphures des métaux usuels.

Lorsqu'on chauffe ce phosphure dans un courant de gaz hydrogène, une portion du phosphore se volatilise; il reste un nouveau phosphure rouge de cuivre, ayant l'éclat métallique.

Ces phosphures, traités par l'eau, produisent du gaz hydrogène phosphoré et de l'hypophosphite de potasse. Leur composition n'a pas été déterminée d'une manière exacte.

OXYSELS D'OXYDE DE POTASSIUM.

NITRATE DE POTASSE, $KO,NO^5 = 101,2$ ou 1265.

Ce sel est aussi nommé *nitre, salpêtre*, dans le commerce; dans la nomenclature de Berzélius, *nitrate potassique*. Il était connu des anciens, qui le trouvaient tout formé en Égypte; on le rencontre aussi en grande quantité aux Indes orientales, à Ceylan, dans l'Amérique du Sud, dans quelques contrées du sud de l'Europe, surtout en Espagne. En France il s'en forme dans quelques falaises crayeuses exposées au midi.

Le nitrate de potasse a une saveur fraîche, un peu amère; il est fusible à la température de + 300°. Sans décomposition, sa densité est 1,933; au delà de cette température, il perd une partie de son oxygène et se change en nitrite, $KO,NO^5 = KO, NO^3 + O^2$. Si l'on élève la température au rouge vif, il ne reste qu'un mélange de protoxyde et de peroxyde de potassium. Cette décomposition ne doit pas être faite dans des creusets de terre ou de porcelaine : la potasse

Digitized by Google

les percerait immédiatement. Il est inaltérable à l'air, et n'en attire l'humidité que lorsqu'il en est saturé : il est extrêmement soluble dans l'eau à la température de l'ébullition, et très-peu à froid. Gay-Lussac a déterminé la solubilité de ce sel à diverses températures. Selon ses observations, 100 parties d'eau :

à 0°	dissolvent	13,32	de nitre.
à + 18°,0	—	29,0	
à + 24,0	—	38,4	
à + 45,0	—	74,6	
à + 50,7	—	97,7	
à + 79,7	—	169,7	
à + 97,7	—	236,0	
à + 115,9	—	335,	

Ce dernier nombre est donné par M. Lepage.

Le nitrate de potasse est soluble dans l'alcool aqueux, mais beaucoup moins que dans l'eau. Il est tout à fait insoluble dans l'alcool anhydre.

Le nitre est susceptible de cristalliser sous deux formes incompatibles. C'est un corps dimorphe : la forme ordinaire est le prisme hexagonal, terminé par un pointement à six faces ; ces cristaux sont toujours cannelés, parce qu'ils résultent de l'accolement de prismes plus déliés, exactement comme la variété de chaux carbonatée connue sous le nom d'*arragonite*, dont les prismes de cette forme proviennent de la réunion de prismes à base rhomboïdale. L'autre forme sous laquelle ce sel se présente en un rhomboèdre semblable à celui de l'espèce ordinaire de chaux carbonatée ou spath d'Islande, mais non identique ; il y a une différence de 1 degré entre leurs angles homologues.

Ces cristaux rhomboédriques présentent une analogie dans leur nature avec les cristaux prismatiques du soufre ; ces derniers passent spontanément à la forme de l'octaèdre ; les cristaux rhomboédriques du nitre passent spontanément, ou par le contact d'un cristal prismatique, à cette dernière forme. Les cristaux de l'un et l'autre système sont anhydres, mais retiennent toujours une grande quantité d'eau d'interposition.

Le nitrate de potasse, perdant l'oxygène de son acide si facilement, est un des corps les plus oxydants sous l'influence de la chaleur ; c'est pourquoi il fuse lorsqu'on le projette sur des charbons rouges.

Si l'on fait un mélange de 3 parties de nitre et de 1 de charbon

Digitized by Google

en poids, il s'enflamme par l'approche d'un corps porté au rouge, et brûle avec vivacité; il se produit du carbonate de potasse, de l'acide carbonique et du nitrogène :

$$2\,(KO,\ NO^5) + 5C + 2\,(KO,\ CO^2) + 3CO^2 + N.$$

Il y a toujours production d'une très-forte chaleur pendant la réaction.

Lorsqu'on projette dans un creuset rouge un mélange de nitre et de soufre, il y a combustion et lumière très-vive, et en même temps formation de sulfate de potasse; cette propriété du nitre de brûler le soufre facilement est utilisée pour les essais des minerais sulfurés par la voix sèche. On s'en sert de même pour traiter les arseniures; le nitre transformant l'arsenic en acide arsénique, ce sel transforme de même le sélénium en acide sélénique.

Le mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre, placé dans une cuiller de fer sur un feu modéré, fond peu à peu, et, lorsque la fusion est complète, il se produit une forte détonation : aussi ce mélange est-il nommé *poudre détonante*. Pendant la fusion il se forme du sulfure de potassium qui se mêle avec le nitre, lequel est également fondu; la réaction s'opère de cette manière sur tous les points à la fois, ce qui cause la violence de la détonation.

Baumé a fait connaître un mélange de 3 de nitre, 1 de soufre, 1 de sciure de bois bien sèche ; ces corps doivent être en poudre fine. Ce mélange, tassé autour d'une petite pièce de cuivre et enflammé, produit une chaleur si intense que la pièce est fondue, mais, il est vrai, à l'état de sulfure beaucoup plus fusible que le métal. On connaît ce mélange sous le nom de *poudre de fusion* ou de *fondant de Baumé*.

Le nitre, mêlé avec du phosphore en poudre et enveloppé d'un morceau de papier, détone par le choc entre le marteau et l'enclume; il ne faut agir que sur de très-petites quantités de ce mélange.

C'est l'ensemble des propriétés du nitre qui le font entrer dans la composition de la poudre à canon, dont nous ferons l'histoire à la fin de cet article.

On a vu dans le premier volume que ce sel servait à obtenir l'acide nitrique, en le traitant soit par un acide moins volatil, ou même par l'argile.

Digitized by Google

EXTRACTION DU NITRE.

Nous avons dit que l'on trouvait le nitre dans un certain nombre de localités; certaines plantes en contiennent des quantités notables. La nature des terrains, et surtout celle des engrais dont on se sert, peuvent augmenter beaucoup la proportion de ce sel. Les plantes qui avaient poussé sur un terrain formé en grande partie par des remblais de démolition fusaient avec une vivacité extraordinaire. Dans la fabrique de sucre de betteraves que l'on avait établie au faubourg Saint-Antoine en 1813, et dans laquelle on traitait des betteraves récoltées autour de Paris sur des terrains fumés avec les boues de cette ville, on fut tout surpris de voir les sirops donner une grande quantité de magnifiques cristaux de nitrate de potasse et en très-grande abondance : les nitrates de chaux et de magnésie avaient été transformés en nitrate de potasse dans le sol lui-même, ou plutôt dans la plante.

Dans l'île de Ceylan, c'est principalement dans des grottes que l'on trouve le nitre; on les exploite tous les ans en détachant la surface extérieure des parois qui sont couvertes d'efflorescence; pour en retirer le nitre, on traite ces matières broyées grossièrement par un lessivage et l'évaporation des dissolutions, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter de la potasse. La roche qui forme ces grottes est un calcaire poreux mêlé de feldspath; le calcaire détermine la formation de l'acide nitrique, qui trouve dans le feldspath la potasse produisant le nitre. Selon *John Davy*, on retire de ces matières de 7 à 8 pour 100 de nitre.

Il a trouvé la composition suivante dans la matière exploitée dans la caverne de Memoosa, où l'on ne trouve pas, comme dans les autres, d'excréments de chauve-souris :

Nitrate de potasse. . . .	2,4
Nitrate de magnésie. . .	0,7
Sulfate de magnésie. . .	0,2
Carbonate de chaux. . .	26,5
Matières insolubles dans l'acide nitrique faible.	60,8
Eau.	9,4
	100,0

La nitrification s'opère spontanément et à la longue dans toutes les constructions habitées par les hommes et les animaux, mais cette

Digitized by Google

formation de nitre n'est sensible que dans les parties qui sont presque constamment humides, c'est-à-dire dans les parties inférieures, principalement dans les écuries les étables, les bergeries, les rez-de-chaussée. C'étaient des matériaux provenant des démolitions de ces portions de bâtiments, que l'on nomme *matériaux salpêtrés*, que l'on retirait, en France, tout le nitrate de potasse dont on avait besoin sous la République, et jusque vers 1832. Gay-Lussac a trouvé par des essais que les plâtras salpêtrés de Paris contenaient 5 pour 100 de nitrates de diverses bases. Ce qui se dissout dans ces plâtras est un mélange de :

Nitrate de chaux.	33
Nitrate de potasse.	25
Nitrate de magnésie.	5
Chlorure de sodium.	5
Nitrate d'ammoniaque sulfate. de chaux, etc.	32
	100

En Suède, en Prusse, etc., on fait des nitrières artificielles au moyen d'un mélange de terre, de craie, de chaux éteinte ou de marne, selon les localités, de cendres lessivées, et de matières organiques végétales et animales. On arrose de temps en temps avec de l'urine qui s'écoule des écuries ou des étables. En Suède on fait de ce mélange des tas sur un sol bien battu ou planchéié, s'il est trop perméable; l'emplacement est sous un hangar librement ouvert, à volonté. Pour rendre la masse plus perméable à l'air, on mêle des brindilles à la terre; on remue fréquemment les tas pour renouveler les surfaces. La nitrification n'est achevée qu'au bout d'environ trois ans. On s'assure de l'état de la matière en lessivant une petite quantité. 1 décimètre cube doit donner un peu plus de 3 $\frac{2}{1}$ grammes de nitre.

En Prusse, les matières sont disposées en murs parallèles convenablement espacés, et disposés en gradins et rigoles sur l'une des faces; l'autre, qui est plane, est exposée au vent dominant; les arrosages se font sur les gradins. Le nitre formé se porte sur la face verticale que l'on n'arrose jamais, et, lorsqu'on pense qu'elle en est aussi chargée que possible, on enlève sur cette face une épaisseur d'environ 1 décimètre, qu'on lessive pour en retirer le nitre; les matières non dissoutes sont reportées sur les gradins que l'on reforme de la même manière, et ainsi de suite.

Digitized by Google

Dans les bergeries, on établit aussi des nitrières d'après le procédé de M. *Thouvenel :* on forme un plancher imperméable en argile battue, sur lequel on met une couche de terre mêlée de craie ou d'un autre calcaire en poudre grossière ; cette couche, dont l'épaisseur est de 2 à 3 décimètres, est recouverte de litière qu'on enlève au bout de quatre mois. On retourne alors la terre qui est au-dessous, on la recouvre d'une couche composée de même, à laquelle on donne 2 décimètres d'épaisseur ; on recouvre de litière, et, au bout de quatre autres mois, on procède de nouveau comme avant, ce qui fait trois changements pour l'année : au bout de douze mois le mélange est en état d'être employé, on le nomme *terre préparée*. On enlève alors le tout, dont on fait, sous un hangar, des tas de 1 mètre de hauteur ; on y ajoute de la paille pour rendre la masse plus perméable ; on les retourne tous les mois au moyen de fourches recourbées, on arrose deux fois par mois avec de l'urine putréfiée. La nitrification n'est achevée qu'au bout de deux ans ; on cesse d'arroser deux mois avant d'exploiter la masse.

De quelque manière que le nitre ait été produit, naturellement ou artificiellement, on le retire toujours par des lessivages, et le purifie par des cristallisations. Quelle est la cause réelle de la nitrification ? Cette question, longtemps controversée, n'est pas encore décidée d'une manière certaine. Il est probable que si la présence des matières organiques qui contiennent du nitrogène n'est pas indispensable, elle rend la formation du nitre plus facile. En effet, par leur décomposition spontanée, elles donnent de l'ammoniaque qui se transforme en acide nitrique par le contact illimité de l'air dans le corps poreux et basique qui en est pénétré. Dans la plupart des grottes de Ceylan, on trouve des quantités considérables de fiente de chauves-souris ; dans d'autres on n'en trouve pas. Lorsque les matériaux salpêtrés de France sont lessivés, le résidu que les salpêtriers nomment *blanc* est vidé en tas dans les cours, et l'on ne tarde pas à voir au-dessus des efflorescences de nitre. Ces faits semblent démontrer que la présence des matières animales n'est pas indispensable, qu'il suffit que la roche ou la matière soit poreuse, et qu'elle contienne des bases énergiques pour qu'il se produise de l'acide nitrique sous l'influence de l'humidité, de l'air et d'une température qui ne soit pas trop basse. Il faut le plus nitrobet air hoc.

EXTRACTION DU NITRE DES MATÉRIAUX SALPÊTRÉS EN FRANCE.

Les matériaux sont pilés grossièrement et passés à la claie, puis

Digitized by Google

placés avec ou sans mélange de cendres dans des tonneaux défoncés seulement d'un côté ou des cuviers placés à côté les uns des autres, sur un chantier au-dessus d'une rigole qui reçoit les eaux du lessivage méthodique auquel on les soumet, pour diminuer la quantité d'eau, et en même temps les frais d'évaporation, qui autrement seraient trop considérables.

Ces matériaux contiennent moyennement 40 kilogrammes de nitre par mètre cube. Pour mouiller complétement cette masse, il faut y ajouter 500 litres d'eau, quantité beaucoup plus considérable qu'il n'est nécessaire pour dissoudre tout le nitre. Après 12 heures de contact, on débouche les petites ouvertures qui sont pratiquées au fond pour faire écouler le liquide dans les rigoles; il en passe ainsi seulement la moitié, c'est-à-dire 250 litres, qui contiennent exactement la moitié du nitre, c'est-à-dire 20 kilogrammes; on ajoute alors une quantité d'eau égale à ce qui s'est écoulé, après avoir bouché les ouvertures pour laisser de même en digestion pendant 12 heures après lesquelles on fait écouler la même quantité d'eau qui contient de même la moitié du nitre restant, c'est-à-dire 10 kilogrammes. On repète cette manœuvre 6 fois, on obtient ainsi successivement des eaux de lavage de moins en moins riches, dont chacune contiendra la moitié autant de nitre que la précédente : ainsi sur les 40 kilogrammes contenus dans le mètre de cube,

la 1re	eau A	est composée de	250 litres	+ 20 kil. de nitre.
la 2e	B		250	+ 10
la 3e	C		250	+ 5
la 4e	D		250	+ 2,500
la 5e	E		250	— 1,250
la 6e	F		250	— 0,625
Ce qui donne en somme. . .			1,500 litres	— 39,375

On obtient donc ainsi 98,44 pour 100 du nitre qui y est contenu; tandis que si l'on avait traité immédiatement le mètre cube de matière par les 1,750 litres d'eau pour en faire écouler 1,500 litres, on n'en aurait retiré que 85k, 750 ou 12,69 pour 100 de moins.

Les deux premières eaux de ces lavages sont réunies ainsi A avec B; ce qui donne 500 litres contenant 30 kilogrammes de nitre, que l'on verse sur un autre cuvier chargé de matériaux neufs contenant aussi 40 kilogrammes de nitre, pour laisser digérer de même pen-

Digitized by Google

dant 12 heures, au bout desquelles les 500 litres contiennent en dissolution le total de nitre, c'est-à-dire 70 kilogrammes; on en fait écouler la moitié qui contient par conséquent 35 kilogrammes de nitre; cette lessive peut être désignée par A'. Sur le cuvier on verse alors la lessive C; ce qui donne par l'écoulement de 250 litres une lessive B' contenant la moitié des 5 kilos de C, plus celle des 35 kilos du résidu du cuvier ou 20 kilogramme de nitre; on procède de même pour D, E, F, puis avec de l'eau pure; ce qui donne d'autres lessives C', D', E', F', G', qui contiennent, 11 kilos, 250g, 6k,250g, 3k,440g, 1k,720g, 0k,860g.

En procédant de même successivement pour de nouveaux cuviers, on obtient enfin une lessive qui doit marquer 12° à l'aréomètre de Baumé pour être mise à l'évaporation que l'on nomme *cuite*. Cette opération se fait dans de grandes chaudières (A *fig.* 128) de cuivre et quelquefois de fonte; on ajoute aux lessives du sulfate de potasse, qui décompose le nitrate de chaux, puis du carbonate de potasse, qui décompose le nitrate de magnésie. On maintient la lessive en ébullition, on ajoute continuellement de nouvelles quantités de la lessive pour maintenir la chaudière pleine. Pendant l'évaporation, il se sépare du carbonate et du sulfate de chaux, qui entraînent des matières organiques qui s'y trouvent toujours, et forment ensemble un dépôt que l'on nomme *boues;* l'ébullition entraîne à la circonférence supérieure de la chaudière les matières qui retombent au fond et remonteraient incessamment; mais on les reçoit dans une petite chaudière B, suspendue à quelques décimètres au-dessus du fond. Lorsqu'elle est pleine, on l'enlève au moyen de la chaîne qui la supporte; cette chaîne passe dans deux poulies qui en rendent la manœuvre facile; on la vide pour la remplir de nouveau. On fait égoutter les boues au-dessus de la chaudière.

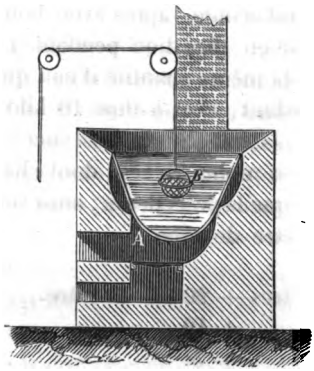


Fig. 128.

Cette ébullition concentre bientôt la dissolution au point de marquer 42° à l'aréomètre de Baumé, et à cette époque il se dépose des chlorures de potassium et de sodium, que l'on enlève avec des écumoires, tout en continuant l'évaporation. Les salpêtriers reconnaissent qu'elle est arrivée au point convenable quand une goutte

Digitized by Google

coulée sur un corps froid se prend en masse cristalline : la dissolution marque alors 45° à l'aréomètre. On arrête le feu, et on laisse reposer la lessive pendant 12 heures pour qu'elle s'éclaircisse en laissant déposer les boues qui restent, ainsi que les chlorures qui ont cristallisé ; puis on la fait couler dans des cristallisoirs en cuivre : au bout de quelque temps, le refroidissement détermine la cristallisation que l'on trouble en agitant avec des râbles de bois. On empêche ainsi les cristaux de prendre de l'accroissement, et le nitre est entièrement sous forme de petits prismes très-déliés, que l'on fait égoutter pour séparer l'eau-mère qui est encore saturée de nitrate. Le sel est désigné sous les noms de *salpêtre brut* ou de *nitre de première cuite ;* il contient de 15 à 20 pour 100 au moins de chlorures.

Les eaux-mères contiennent non-seulement du nitrate de potasse, mais encore soit du sulfate et du carbonate de potasse, si l'on en a employé un excès, soit des nitrates de chaux et de magnésie ; lorsqu'on n'a pas ajouté une quantité suffisante de ces sels, on les ajoute à la cuite suivante, ou bien on les jette sur les matériaux qui doivent être lessivés.

Les chlorures de sodium et de potassium que l'on a retirés pendant la cuite contiennent en moyenne 10 pour 100 de nitre que l'on sépare en traitant le sel par son poids d'eau chaude ; on ajoute le tout à plusieurs reprises ; on dissout de cette manière tout le nitre, l'eau saturée des chlorures n'en a pris que le dixième environ : cette dissolution est ajoutée à la cuite suivante, et le sel restant, qui n'est employé que pour les mélanges réfrigérents des glaciers, est séché à l'étuve.

RAFFINAGE DU SALPÊTRE.

Le nitre de première cuite ne peut être raffiné par les salpêtriers ; ceux-ci doivent le livrer à l'administration des poudres et salpêtres, qui le paye d'après son titre, c'est-à-dire d'après la quantité de nitrate de potasse pur qu'il contient ; ce que l'on détermine par un essai qui sera décrit plus loin.

Le raffinage du salpêtre est fondé sur l'énorme différence de solubilité de ce sel à chaud et à froid, tandis que les chlorures qui s'y trouvent mêlés sont presque aussi solubles à froid qu'à chaud.

Autrefois le raffinage se faisait en deux opérations, dont la première donnait du nitre de deuxième cuite qui contenait encore 5 pour

Digitized by Google

100 environ de chlorures; maintenant on opère en une seule fois.

La chaudière est semblable à celle qui sert à la fabrication du nitre de première cuite; le foyer présente une modification par laquelle l'air chaud et les fumées, avant de se rendre dans la cheminée, passent, dans des canaux *a, a, a* (*fig.* 129), au-dessus desquels on pose des caisses dans lesquelles on dessèche le sel raffiné.

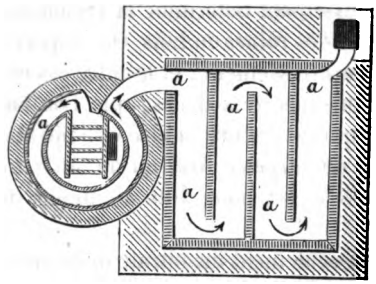


Fig. 118.

Pour opérer, on introduit dans la chaudière 600 litres d'eau et 1,200 kilogrammes de nitre de première cuite; on élève graduellement la température, et, lorsque le nitre est dissous, on en ajoute successivement de nouvelles quantités jusqu'à ce qu'il y vînt 3,000 kilogrammes. Il faut agiter continuellement pour favoriser la dissolution. Il se forme toujours des écumes qu'il faut enlever. Le salpêtre peut se dissoudre entièrement dans cette quantité d'eau; mais, comme elle n'est pas assez considérable pour dissoudre la totalité de chlorures, une partie considérable de ces sels se dépose au fond de la chaudière : on les enlève au moyen d'un râble de bois; ce dépôt contient beaucoup plus de chlorure de sodium que les autres sels. Lorsque le dépôt est complétement enlevé, on ajoute successivement de l'eau froide jusqu'à 400 litres; on ne met pas le tout d'une seule fois, pour ne pas refroidir sensiblement la dissolution. On verse alors dans la chaudière une dissolution chaude de 1 kilogramme de colle de Flandre, et l'on brasse fortement. La colle ne tarde pas à se combiner avec les matières organiques qui se trouvaient dans le salpêtre brut; la liqueur devient visqueuse, puis les matières organiques se coagulent et produisent des écumes que l'on enlève avec soin à mesure qu'elles se forment; dès qu'elles cessent de paraître, la dissolution est claire, on retire le feu presque entièrement, n'en laissant que ce qui est nécessaire pour maintenir la dissolution à une température de 90°; elle doit avoir 67° au moins de l'aréomètre Baumé : on la maintient à cette température, sans l'agiter, du soir au matin.

On retire la liqueur de la chaudière au moyen de puisoirs, en ayant soin de ne pas l'agiter, ce qui amènerait à la surface les matières qui se sont déposées, et l'on vide les puisoirs dans des cristallisoirs disposés près de la chaudière pour la commodité du service.

Digitized by Google

Ces cristallisoirs ont la forme de carré allongé, dont le fond est composé de deux plans inclinés formant gouttière dans le sens de la longueur, comme on le voit dans la coupe transversale (*fig.* 130); dans le sens de la longueur, on donne une inclinaison assez sensible, comme on le voit dans la fig. 130 *bis*, qui est la coupe longitudinale.

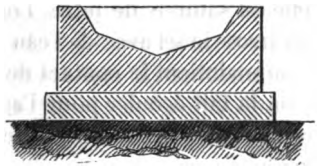


Fig. 130.

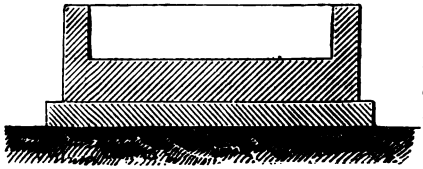


Fig. 130 *bis*.

La dissolution, en se refroidissant, ne tarde pas à cristalliser : on l'agite alors vivement avec un râble de bois pour n'avoir que de petits cristaux ; sans cette précaution, il se formerait de gros prismes qui retiennent une très-grande quantité d'eau-mère renfermant les chlorures dont on veut débarrasser le nitre ; eau-mère qui, étant emprisonnée, ne pourrait être enlevée ensuite par les lavages. Le râble sert à remonter les cristaux, à mesure qu'ils se forment, sur les bords des cristallisoirs d'où ils s'égouttent, et l'on continue de la même manière jusqu'à ce que la dissolution soit arrivée à peu près à la température de l'atelier. Lorsque le nitre qui a été retiré est égoutté, on l'enlève pour faire place à d'autre, et ainsi de suite.

Les eaux-mères qui restent quand la cristallisation est terminée sont ajoutées à une première cuite ; et les cristaux égouttés sont placés dans des caisses A ayant un double fond, *a* percé de trous (la *fig.* 131 en présente la coupe transversale) au-dessous desquelles on a pratiqué une ouverture *b* que l'on tient bouchée. Les caisses sont chargées du sel en assez grande quantité pour qu'il dépasse les bords de 1 ½ décimètre environ. Dès qu'une caisse est chargée ainsi, on verse sur le sel une dissolution de nitre saturée à froid. Cette dissolution ne peut plus dissoudre que des traces de nitre, et peut, au contraire, dissoudre les chlorures qui couvrent la surface des petits cristaux. On prolonge l'action de cette dissolution pendant quelques heures : on débouche alors l'ouverture *b*; le liquide s'écoule dans une rigole *c*, placée en avant

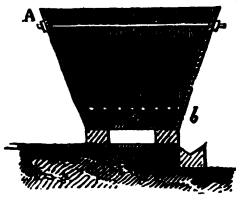


Fig. 131.

Digitized by Google

des caisses; elle conduit le liquide dans un bac pour la faire passer dans une chaudière de cuite, car elle est saturée de nitre. Lorsque cette eau est entièrement écoulée, on arrose le sel avec de l'eau pure, après avoir bouché l'ouverture *b;* on maintient le contact de cette eau pendant quelques heures, puis on la fait écouler pour l'ajouter à une dissolution de raffinage, parce qu'étant saturée de nitre, elle ne contient que des traces de chlorures.

Dès que l'égouttage est achevé, on place ce nitre purifié dans des caisses plates disposées au-dessus des canaux dans lesquels circule l'air chaud provenant du fourneau de la chaudière de raffinage (*fig.* 129). Le sel doit être continuellement brassé pour éviter l'agglomération. On doit par ce raffinage amener le salpêtre, pour la fabrication de la poudre, à ne contenir que 2 millièmes environ de chlorure de sodium.

ESSAI DU SALPÊTRE.

Le salpêtre du commerce, qui vient de l'Inde et d'autres contrées, ainsi que celui des salpêtriers, ne doit être payé par l'État que d'après la quantité de nitre réel qu'il contient. L'essai peut se faire de diverses manières.

Briffaut a proposé, en 1789, un mode d'essai qui est encore suivi, sauf quelques modifications. Ce mode est fondé sur le même principe que la purification du sel, c'est-à-dire qu'une dissolution saturée de nitre pur à une température déterminée ne peut plus en dissoudre à cette même température, ce qui ne l'empêche pas de dissoudre d'autres sels qui peuvent être mêlés au salpêtre. Voici comment on opère dans les ateliers des poudres et salpêtres du gouvernement.

On introduit dans un bocal 400 grammes de salpêtre brut, pris sur un mélange de sondages fait dans la masse à essayer pour avoir un titre aussi approché que possible de la moyenne; on verse ensuite dans le flacon un demi-litre de dissolution saturée de nitre pur, mesuré avec exactitude. On agite pendant quelques minutes avec une baguette de verre; on laisse reposer pour décanter la liqueur; puis on ajoute sur le sel 300 centimètres cubes de la même dissolution saturée de nitre qu'on laisse agir pendant 10 minutes; enfin on verse le tout sur un grand filtre en ayant soin de ne pas laisser de nitre attaché au parvis du bocal. Il faut que le filtre soit sans plis, comme ceux que Berzélius recommande pour les analyses. Lorsque le filtre est bien égoutté, on le sort avec précaution de l'entonnoir pour ne pas déchirer le papier, puis on le pose sur plusieurs doubles de

Digitized by Google

papier non collé placés sur une brique absorbante, et l'on ouvre alors le filtre pour étaler également le nitre sur toute sa surface. Dès que l'eau qui imbibait le filtre et le nitre est absorbée, on introduit le sel dans le bocal; et, au moyen d'une spatule d'argent, on détache du filtre le plus complétement possible ce qui peut y adhérer pour le réunir au reste dans le bocal que l'on chauffe au bain de sable en agitant le sel avec une baguette de verre jusqu'à ce que la dessiccation soit parfaite. On pèse alors dans le bocal, qui a été taré : la perte éprouvée par les 400 grammes de salpêtre représente les sels étrangers.

Il y a plusieurs causes d'erreur dans ce mode de procéder : 1° parce que ce qui reste n'est pas du nitre pur, le salpêtre brut contenant toujours des matières terreuses non solubles qui annoncent un titre trop élevé, car il en contient quelquefois jusqu'à 2 pour 100, qui sont comptés à l'avantage du salpêtrier ; 2° s'il est vrai qu'une dissolution saturée de nitre à une température donnée ne puisse plus dissoudre de nitre pur à cette même température, il n'en est plus de même lorsque le nitre n'est pas pur.

On se souvient, en effet, que, dans les généralités sur les sels, nous avons cité l'opinion de Gay-Lussac sur ce qui se passe lorsqu'on mêle les dissolutions de deux sels : après le mélange, ce ne sont plus deux sels seulement qui se trouvent dans le liquide, mais vraiment quatre. Ainsi, en mêlant une dissolution de nitrate de potasse avec une de chlorure de sodium, on trouve dans ce mélange des nitrates de potasse et de soude et des chlorures de sodium et de potassium ; il résulte de là qu'en lavant le salpêtre brut avec la dissolution de nitre pur, cette dernière, étant en partie décomposée, peut dissoudre nécessairement une nouvelle portion de nitre de salpêtre brut; et l'on obtient un titrage erroné au détriment du salpêtrier. Lorsque le salpêtre ne contient que du chlorure de sodium, on trouve par l'expérience directe que pour

5 gr de chlorure de sodium,	on dissout	0 gr 746	de nitre.
10	—	1,267	—
15	—	1,658	—
20	—	1,827	—
25	—	2,583	—
30	—	3,220	—

Si le salpêtre brut ne contenait que du chlorure de sodium, on pourrait facilement se servir de cette table pour faire les corrections

Digitized by Google

en opérant à + 18°, température des expériences qui ont donné ces résultats ; car, si l'on changeait la température, les nombres ne seraient plus concordants.

Mais le salpêtre brut ne contient pas que du chlorure de sodium ; il s'y trouve aussi du chlorure de potassium, qui produit des erreurs plus grandes tantôt en plus, tantôt en moins : ce procédé est donc défectueux.

Gay-Lussac a proposé un autre mode d'essai qui ne présente pas les mêmes inconvénients ; et l'on peut en outre par ce moyen doser en même temps les matières terreuses, puisqu'on dissout le tout que l'on peut filtrer. Ce procédé est fondé sur cette propriété du nitre, qui a été citée plus haut, de se changer en carbonate de potasse quand on le chauffe au rouge avec du charbon en poudre. Pendant cette réaction, les chlorures n'éprouvent aucune altération et ne peuvent avoir d'action sur les réactifs colorés, tandis que le carbonate de potasse produit est fortement alcalin. Lorsque la décomposition est terminée, on traite par l'eau, et l'on procède à un essai alcalimétrique dont on donnera la description au carbonate de potasse. On opère sur 5 grammes de salpêtre brut, et l'on traite par l'eau pour filtrer et compléter 50 centimètres cubes. De la quantité de carbonate de potasse produite, on calcule le nitrate.

Ce procédé présente cependant des causes d'erreurs. En effet, s'il y a du nitrate de soude dans le salpêtre brut, on obtient un titre trop élevé ; et, s'il s'y trouve du sulfate de potasse, l'excès de charbon que l'on emploie se change en sulfure qui élève aussi le titre ; mais cette dernière cause d'erreur est facile à découvrir par l'odeur d'acide sulfhydrique qui se produit quand on fait la saturation. La décomposition par le charbon demande en outre quelques précautions pour éviter les projections pendant la réaction.

On mêle pour cela 20 grammes de salpêtre brut avec 80 grammes de chlorure de sodium et 5 grammes de charbon ; et l'on projette le mélange par parties dans une cuiller de fer ; l'on dissout dans l'eau, et l'on complète le volume à 200 centimètres cubes pour avoir les 5 grammes de salpêtre. Pour l'essai, on prend seulement 50 centimètres cubes de cette dissolution au moyen de la pipette des essais alcalimétriques.

On a proposé aussi d'opérer le titrage du salpêtre en traitant une dissolution de 2 grammes de fer de clavecin dans 100 grammes d'acide chlorhydrique : on y ajoute 1gr 216 de nitre ; on fait bouillir dans le ballon, que l'on ferme en partie au moyen d'un bouchon garni d'un

Digitized by Google

tube effilé. Après cinq minutes environ d'ébullition, le nitre est entièrement décomposé, et a transformé une quantité proportionnelle de fer en peroxyde. La dissolution jaune qui en résulte est versée dans un ballon pouvant contenir au moins 1,½ litre, et l'on titre comme pour les essais de fer par le permanganate de potasse. Si dans le salpêtre il n'y avait pas de nitrate de soude, ce procédé serait d'une grande exactitude; il peut être appliqué au titrage du nitrate de soude du commerce, et à celui de l'acide nitrique mêlé à l'acide sulfurique, selon M. Pelouze.

Le nitrate de potasse est essayé d'une autre manière en Suède. Le procédé est fort simple. Le nitre y est un impôt en nature que chaque propriétaire est tenu de payer à l'État; et ce nitre doit être à un degré de pureté que l'on apprécie par la texture que présente ce sel, quand il a été fondu de la fusion ignée. Lorsque le nitre est pur, la cassure de la masse fondue est rayonnée à gros rayons; s'il contient seulement 1,25 pour 100 de chlorure de sodium; les rayons sont très-fins. Lorsque sa quantité s'en élève à 2,5 pour 100, on voit dans la cassure une bande non rayonnée au milieu de l'épaisseur, et cette bande augmente de dimension en même temps que la proportion du sel : le nitre finit par n'être plus rayonné quand la proportion du chlorure de sodium est très-forte. Ce procédé est très-prompt et assez juste; mais il a l'inconvénient de pouvoir décomposer une partie du nitre, et de le transformer en nitrite.

Certaines opérations analytiques exigent l'emploi du nitrate de potasse. Dans ce cas, il faut qu'il soit d'une pureté absolue, qu'il ne contienne ni chlorures ni sulfates : on l'obtient ainsi dans les laboratoires par plusieurs cristallisations successives, en le dissolvant dans de l'eau distillée et en troublant la cristallisation à chaque fois : on renouvelle ces opérations jusqu'à ce que la dissolution du sel ne soit plus troublée par le nitrate d'argent ni par le chlorure de barium.

Usages. Le nitrate de potasse servait jadis en grande quantité pour la fabrication de l'acide sulfurique. A cet effet, on le mêlait avec 8 fois son poids de soufre; mais ce procédé est abandonné presque généralement les industriels qui, suivant ce procédé, remplacent le nitrate de potasse par celui de soude, qui, à poids égal, donne plus d'acide. Dans les laboratoires, on s'en sert quelquefois pour obtenir le carbonate de potasse pur en calcinant ce sel mêlé de crème de tartre. Enfin, en médecine, il est souvent employé comme diurétique et rafraîchissant, à la dose de ½ à 1 et

Digitized by Google

2 grammes au plus; enfin, à la dose de 15 à 30 grammes, il est purgatif; il est vénéneux à une dose plus forte. On l'administre en dissolution et en pilules.

De tous les usages de nitrate de potasse, le plus important est la fabrication de la poudre à tirer.

POUDRE A TIRER.

La poudre est toujours un mélange intime de nitrate de potasse, de charbon de bois et de soufre, qui, par l'action d'une température élevée, donne toujours une quantité considérable de gaz dont le volume dépend : 1° des proportions dans lesquelles ces trois corps sont mêlés; 2° de la qualité du charbon, qui varie dans sa composition élémentaire, selon qu'il a été obtenu à une température plus ou moins élevée, et aussi selon la nature du bois d'où on l'a retiré.

Jusqu'ici, dans la confection des mélanges, on n'a pas tenu compte de cette différence de composition des charbons pour le dosage des mélanges destinés à fabriquer la poudre; l'important travail de M. Violette, commissaire des poudres et salpêtres à Lille, a démontré l'importance qu'il y aurait à faire varier ces proportions d'après l'analyse des charbons que l'on devait employer. On a dosé jusqu'ici le charbon comme s'il était du carbone à peu près pur.

Dans le mélange qui constitue la poudre, chacun des trois corps qui la composent a son office, pour ainsi dire, spécial; le soufre est destiné à augmenter son inflammabilité; le charbon, à produire seulement de l'acide carbonique ; le nitre, à déterminer la combustion à l'abri de l'air par l'oxygène que l'acide nitrique cède au soufre et au charbon; il contribue, en outre, à l'effet balistique par son nitrogène qui devient libre.

On voit facilement que l'on pourra calculer sans peine la quantité de gaz produite par un poids donné de poudre en traduisant les quantités de matière employées respectivement en équivalents et en formules: ainsi la poudre de guerre en France s'obtient en employant :

Nitre. . .	75
Charbon .	12,5
Soufre. .	12,5

Digitized by Google

Ces quantités se rapprochent beaucoup de la formule $KO, NO^5 + 3C + S$, car on trouve ainsi pour :

$KO\ NO^5$ =	proportionnellement	75
C^3 . . . =	—	13,3
S. . . . =	—	11,9.

L'équation suivante, qui exprime la réaction, donne le moyen de calculer la quantité des gaz produite en volume à la température de 0° et à la pression de $0^m, 76$:

$$KO, NO^5 + 3C + S = KS + N + 3\ CO^2.$$

Ainsi, on produit 1 équivalent de monosulfure de potassium solide, 1 équivalent de nitrogène ou 2 volumes, et 3 équivalents d'acide carbonique, formant 6 volumes : pour traduire ensuite ces volumes abstraits en volumes comparés à celui de la poudre ou au poids de cette dernière : on trouve ainsi que le décimètre cube ou le litre de poudre ainsi composée donne 261 litres de gaz mélangé à 0° et à la pression de $0^m 76$. Si l'on calcule le volume que doit occuper réellement le gaz au moment de l'inflammation qui le porte à une température presque rouge, on trouve qu'il doit être presque trois fois plus considérable. Ainsi, le mélange qui occupe un espace représentée par 1 produit instantanément un volume représenté par environ 780. C'est à cette production subite du gaz qu'est due la force de projection de la poudre.

On doit avoir des effets plus ou moins grands, selon que l'on fait varier les proportions de l'un ou de l'autre des composants de la poudre ; en augmentant le soufre et diminuant le charbon, l'inflammabilité est plus grande, mais la production du gaz plus faible. En augmentant, au contraire, la proportion de charbon, la quantité de gaz est plus grande et la force de projection de même.

La composition du charbon fait aussi beaucoup varier la puissance de la poudre. S'il ne contient ni hydrogène ni oxygène qui puissent produire de la vapeur d'eau, la poudre aura beaucoup moins de force que s'il en contient ; car la vapeur d'eau occupe, comme on sait, environ 1,700 fois le volume de l'eau qui l'a produite : or ces deux corps se trouvent réellement toujours dans le charbon ; mais la proportion qu'il en contient dépend de la nature du bois et de la température à laquelle la carbonisation a été opérée ; et cette température influe aussi d'une manière sensible sur le degré de l'in-

Digitized by Google

flammabilité du charbon. Les expériences de M. Violette le démontrent dans le tableau suivant, extrait de son mémoire :

TEMPÉRATURE A LAQUELLE BRULENT LES CHARBONS D'UN MÊME BOIS PRÉALABLEMENT PRÉPARÉS A DES TEMPÉRATURES CROISSANTES.

TEMPÉRATURE de la CARBONISATION DES CHARBONS.	TEMPÉRATURE à laquelle LES CHARBONS ONT PRIS FEU.	TEMPÉRATURE de la CARBONISATION DES CHARBONS.	TEMPÉRATURE à laquelle LES CHARBONS ONT PRIS FEU.
260°	340°	1023°	
270°	340° à 360°	1250°	600° à 800°
280°		1300°	
290°		1500°	
300°			
310°			
320°	360° à 370°		
330°			
340°			
350°		A la fusion du platine.	1250°
432°			

Le mode de carbonisation de bois pour la fabrication de la poudre influe donc beaucoup sur sa qualité, ainsi que la nature du bois lui-même. On choisit toujours des bois légers et des branches de 1 ½ à 3 centimètres de diamètre dont on enlève l'écorce (ces branches ont 5 ou 6 ans), et non le tronc des arbres. Les charbons les plus généralement employés sont ceux de bourdaine, de fusain, de peuplier, de tremble, d'aune, de tilleul, de saule, de châtaigner, et même des tiges de chanvre. En France, on se sert exclusivement du bois de bourdaine; en Espagne, du peuplier. La carbonisation s'opère en *fosses*, à *vase clos*, et par *la vapeur surchauffée*.

Les fosses, qui sont maintenant abandonnées, étaient revêtues en briques; on les a remplacées par de grandes chaudières de fonte, parce que les parois des fosses se dégradaient trop rapidement. On place sur la chaudière un couvercle de tôle pour étouffer le feu, quand la carbonisation commence à se faire. Ce procédé donne toujours du charbon très-inégalement achevé, et l'on doit le trier à la main avec soin pour séparer les corps étrangers qui pouvaient être mêlés au bois, les morceaux non terminés ou *fumerons*, et ceux qui sont trop

Digitized by Google

complétement carbonisés. Dès que le charbon est tiré, on doit le porter aux ateliers pour l'employer immédiatement, parce qu'il s'altère en absorbant l'eau hydrométrique; par ce procédé on obtient 18 à 20 de charbon pour 100 de bois.

La carbonisation en vase clos donne un charbon plus uniforme de qualité; et l'on obtient par ce moyen, soit du *charbon roux* pour la fabrication de la poudre de chasse, soit du charbon noir, en carbonisant à une température un peu plus élevée, pour la poudre de guerre, parce que l'on a observé que pour cette dernière le charbon roux donnait une poudre trop énergique, *brisante* même, et détériorait les armes trop promptement : elle serait cependant par cela même préférable pour charger les projectiles creux.

Il est possible aussi que l'action trop énergique de cette poudre soit due au dosage pour lequel on n'a pas tenu compte de la différence qui existe entre la composition du charbon roux et celle du noir.

Cette carbonisation se fait dans des cylindres de fonte (*fig.* 132), de 2 mètres de long sur 7 décimètres de diamètre. Chaque fourneau contient deux cylindres entre lesquels est placé le foyer : le même massif contient douze fourneaux semblables. On remplit les cylindres de baguettes de bois de 1 ½ mètre de long, après avoir adapté à l'un des bouts des cylindres un double fond ABCD en tôle, dont la cavité est remplie de cendres. A l'autre bout on place un obturateur semblable, percé de quatre trous, à travers lesquels passent quatre tubes en tôles dans trois desquels EF on introduit des baguettes; puis on les ferme à l'extérieur avec une cheville de bois : le quatrième tube E′ F′ est destiné à laisser dégager les gaz et les vapeurs que l'on conduit au moyen du tuyau en cuivre F′ G, au-dessus d'un entonnoir par lequel les liquides et le goudron arrivent dans un canal fermé. Lorsque les deux cylindres d'un fourneau sont chargés, on allume sur le grille un feu de tourbe : la carbonisation commence au bout de 4 heures, et est terminée après 12 heures. La partie des parois des cylindres, entre lesquelles se trouvent le foyer, étant plus exposés à la chaleur, est lutée dans toute sa longueur au moyen d'un mélange d'argile et de brique pilée. A la couleur des vapeurs on juge du point où la carbonisation est arrivée:

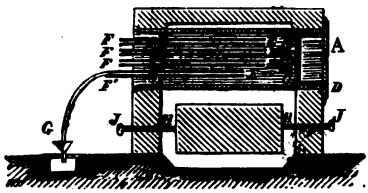


fig. 132

Digitized by Google

et l'on s'en assure en retirant la baguette de l'un des tubes EF. On régularise le feu au moyen des registres HJ. Quand l'opération est presque terminée, on ferme les registres, et la carbonisation s'achève seule. On ne retire le charbon que le lendemain : on le met dans des étouffoirs, puis on le trie à la main. On obtient ainsi au moins 35 de charbon pour 100 de bois. Si l'on veut obtenir du charbon roux, on chauffe moins fortement; pour carboniser 100 de bois, on consomme 132 de tourbe.

La direction des poudres a cependant décidé, d'après les travaux de M. Violette, que l'on installerait plusieurs appareils pour opérer la carbonisation au moyen de la vapeur surchauffée, procédé qui d'ailleurs est déjà pratiqué à la fonderie de Wilseren en Belgique.

L'appareil employé par M. Violette est composé d'une caisse en fonte A, engagée (*fig.* 133 et 133 *bis*) dans la maçonnerie, et autour de laquelle circulent l'air chaud et la fumée du foyer.

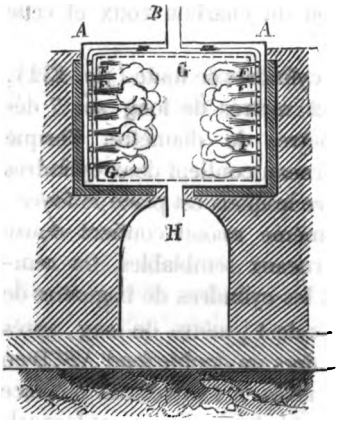


Fig. 133.

La vapeur, produite par un générateur, passe dans un système de tuyaux chauffés par l'air et la fumée du foyer du générateur jusqu'à une température de 350 à 400 degrés. La vapeur arrive de là par le tuyau B dans un autre C, D, C, E, qui descend verticalement et distribue cette vapeur dans des tubes de 1 centimètre de diamètre, horizontaux, F F, parallèles à l'axe de la caisse, et percés de très-petits trous par lesquels la vapeur est projetée dans la caisse. La vapeur introduite et celles qui proviennent de la décomposition du bois sortent par un tuyau H placé au centre de la partie inférieure.

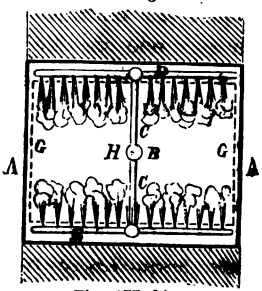


Fig. 133 *bis*.

Le bois est placé dans un chariot en fer à claire voie G G, glissant sur des rails pour être introduit d'une seule fois dans la caisse par l'une des extrémités que l'on ouvre et ferme à volonté au moyen d'une plaque qu'on lute avec soin pendant l'opération.

Digitized by Google

La figure 133 est la coupe transversale et verticale; la figure 133 *bis* est le plan.

Le soufre dont on se sert pour la fabrication de la poudre a toujours été purifié par distillation; on le prend en masse et non en fleur, parce que dans ce dernier état il contient toujours de l'acide sulfurique. Le nitre est en petits cristaux grenus : il provient toujours des raffineries du gouvernement. En Angleterre on se sert toujours de nitre fondu, qui est plus facile à pulvériser : il ne doit pas contenir plus de 3 millièmes de chlorure.

Toutes ces matières doivent être réduites en poudre impalpable; cette opération se fait dans des cylindres en bois AM, qui ont 1m, 10 de long et un diamètre un peu supérieur. Ces cylindres sont traversés par un axe en fer qui sert à les faire tourner : ils sont garnis de tasseaux demi-cylindriques B B, dans le sens de la longueur, et d'une porte C D, au moyen de laquelle on introduit les matières. On agit sur 40 kilogrammes de soufre à la fois : on y ajoute 150 kilogrammes de billes de bronze auxquelles on donne le nom de *gobilles*, qui ont de 5 à 8 millimètres de diamètre; on ferme la porte, et l'on fait tourner les cylindres pendant 6 heures. Les sauts continuels des billes et leurs chocs brusques contre les tasseaux favorisent l'opération, et le soufre est réduit en poudre d'une extrême finesse. Au bout de ce temps on enlève la porte, et on la remplace par une autre de même dimension, qui n'est qu'un cadre maintenant un panneau en toile métallique. On fait faire alors au cylindre un certain nombre de tours qui suffisent pour faire passer toute la poudre à travers la toile métallique. C'est pour cette opération que les cylindres sont placés dans des caisses FF, que l'on maintient fermées. Au-dessous des cylindres tournants se trouve un demi-cylindre fixe GH, dans lequel tombe le soufre pulvérisé, qui doit être passé ensuite dans un blutoir, comme pour la farine : c'est un cylindre de 3 mètres de long sur 1 mètre de diamètre, dont la monture est recouverte d'une toile à tamis en soie très-serrée. Ce blutoir est placé dans une caisse que l'on tient fermée pour ne rien perdre.

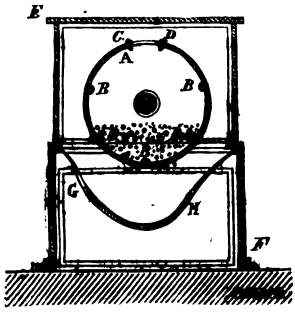


Fig. 134.

On pulvérise le charbon de la même manière : on l'amène ainsi à un tel état de ténuité qu'il coule comme de l'huile lorsqu'on le verse.

Digitized by Google

On a remarqué qu'il absorbait rapidement l'air, et qu'alors la température s'élevait assez pour qu'il y eût inflammation spontanée. On obvie à cet inconvénient en ajoutant au charbon, en le pulvérisant, une partie du soufre ou même la proportion de soufre nécessaire au mélange final.

FABRICATION DE LA POUDRE.

On prépare en France trois espèces de poudre : 1° *La poudre de guerre*, qui est de deux sortes : celle qui sert à l'artillerie, que l'on nomme *poudre à canon*, et celle qui est employée pour les armes portatives que l'on nomme *poudre à mousquet ;* 2° *la poudre de chasse ;* 3° *la poudre de mine.*

On fabrique la poudre par plusieurs procédés :

1° Le procédé des pilons, qui est le seul employé pour la poudre de guerre, et dans quelques fabriques pour la poudre de chasse ;

2° Le procédé des meules, qui sert pour la fabrication de la poudre de chasse et celle de mine ;

3° Le procédé des tonnes, qui sert encore à Angoulême pour la fabrication des poudres de chasse et de mine ;

4° Le procédé de Berne, qui est aussi nommé procédé *Champy*, parce que cet ingénieur le perfectionna et l'établit dans une poudrerie de France en 1812.

Les trois espèces de poudre ont des dosages différents. On prend les dosages suivants dans les divers états.

Digitized by Google

PAYS.		NITRE.	SOUFRE.	CHARBON.
FRANCE.....	Poudre de guerre.....	75,0	12,5	12,5
	Poudre de chasse.....	78	10	12
		76,9	9,6	13,5
	Poudre de mine.....	62	20	18
ANGLETERRE. (*a*)	Poudre à canon.....	75	10	15
	Poudre à mousquet....	76,5	9	14,5
	Poudre de chasse.....	79,7	7,8	12,5
AUTRICHE.....	Toutes les poudres.....	76	10	14
PRUSSE.....	.....	75	11,5	13,5
ESPAGNE.....	.....	76,5	10,8	12,7
HANOVRE.....	.....	71,2	10,8	18
HOLLANDE.....	.....	70	14	16
POLOGNE.....	.....	80	8	12
PORTUGAL.....	.....	75,7	10,7	13,6
RUSSIE.....	.....	75	10	15
SUÈDE.....	.....	75	9	16
WURTEMBERG....	.....	74,5	10,7	14,8
CHINE.....	.....	61,5	15,5	23
		75,7	9,9	14,4

(*a*) En Angleterre, la fabrication de la poudre étant libre, il y a différents dosages.

PROCÉDÉ DES PILONS.

Le procédé des pilons est le premier qui ait été employé et le seul que l'on suive encore en France pour la fabrication de la poudre de guerre, parce que l'on a cru remarquer que le procédé des meules, qui produit des mélanges plus parfaits, donnait à la poudre trop d'énergie et causait des dégradations aux bouches à feu en bronze.

Les batteries de pilons se composent de deux rangs parallèles de

Digitized by Google

6 à 10 pilons; les pilons sont formés de pièces carrées de bois de hêtre A B, de 2 ½ mètres de long sur 1 décimètre de côté (*fig.* 135), dont la partie inférieure, taillée en cylindre, pénètre dans une boîte de bronze en forme de poire C; l'ensemble pèse 40 kilogrammes; chaque pilon correspond à un mortier particulier. La tige de chaque pilon porte un mentonnet D E maintenu par un coin F G. Au-dessus de la boîte de bronze on dispose un trou dans lequel l'ouvrier passe une cheville H, qui sert à maintenir le pilon en l'air pendant que l'ouvrier remue le mélange dans le mortier, ou quand il faut le retirer. Cette opération se fait au moyen d'un sorte de main en cuivre.

Fig. 135.

Les mortiers A (*fig.* 136) sont creusés dans une pièce de chêne sans aubier B C, ayant 6 décimètres d'équarrissage; ils sont creusés perpendiculairement aux fibres, le bois offrant moins de résistance dans ce sens serait promptement altéré par l'action des pilons; c'est pourquoi le fond du mortier est creusé profondément, et l'on remplace la partie enlevée par une pièce de cœur de chêne posée debout D.

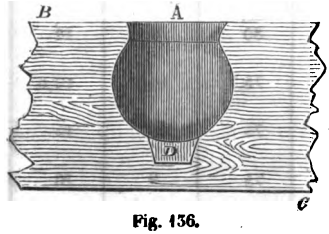


Fig. 136.

Les rangées de pilons sont mues par des arbres de couche A B (*fig.* 137) garnis de cames C, C′, C″, etc., disposées en hélice, pour qu'il y ait toujours le même nombre de pilons soulevés par leurs mentonnets. Les

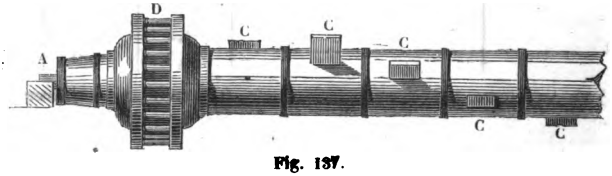


Fig. 137.

montants des pilons sont maintenus dans leur direction par deux doubles rangs de traverses horizontales : lorsque l'ouvrier veut arrêter le mouvement d'un pilon, il le soulève, introduit la cheville H dans le trou qui lui est destiné; cette cheville porte alors sur les traverses inférieures et retient le pilon en l'air. La tête de chaque arbre est muni d'une lanterne D E, mise en mouvement par une roue dentée en bois montée sur l'arbre d'une roue hydraulique qui sert de moteur pour l'ensemble du moulin. Les lanternes sont con-

Digitized by Google

struites de manière à faire 4 tours pendant que la roue dentée en fait 1 ; environ 40 tours par minute.

Dans chaque mortier on introduit 10 kilogrammes du mélange, en commençant par le charbon dont on met 1 kilogr. 250 grammes en morceaux avec 1 litre d'eau. Quand tous les pilons sont chargés, on retire les chevilles qui les soutiennent, et l'on fait marcher la roue. Après une demi-heure d'action, on arrête la roue; on suspend de nouveau les pilons, et l'on ajoute 1 kilogr. 250 grammes de soufre et 7 kilogr. 500 grammes de nitre; on mêle avec la main en cuivre; on ajoute $\frac{1}{2}$ litre d'eau, et l'on fait agir de nouveau les pilons. La matière monte le long des bords du mortier par l'action des pilons, et retombe d'elle-même au fond, par suite de la forme arrondie qu'on leur donne.

Après quelques minutes de battage, l'ouvrier examine le mélange, et ajoute de l'eau, si cela est nécessaire; cette addition d'eau est plus souvent répétée en été, en raison de l'élévation de température, qui active l'évaporation.

Lorsque les pilons ont battu pendant $\frac{1}{2}$ heure, on arrête la roue, on suspend les pilons, et l'on *rechange*. Cette opération consiste à enlever du 1er mortier le mélange qu'il contient et que l'on met à part, dans une auge nommée *layette*, puis on passe celui du 2e dans le 1er, celui du 3e dans le 2e, et ainsi de suite, et enfin dans le 5e, ce que l'on avait retiré du 1er, parce que la batterie est divisée par cinq mortiers pour 1 ouvrier. Le rechange étant achevé, on mouille au besoin, et l'on fait marcher les pilons pendant 1 heure, avec les mêmes soins, après quoi l'on procède à un second rechange, et ainsi d'heure en heure pendant 12 heures; après le dernier rechange on bat pendant 2 heures, ce qui fait 14 heures de battage et trente mille coups de pilons. Le dernier battage a pour but de donner du corps au mélange, qui doit être humide quand on le retire, et que l'on nomme *galette* : on le place dans des *tines*, qui sont des baquets en bois, pour le porter au grenoir.

Digitized by Google

Avant de grener la poudre, on la fait passer sur le *guillaume*, qui est un crible percé de trous de 5 à 10 millimètres (*fig.* 138) : ces cribles sont posés sur des barres qui traversent, dans le sens de la largeur, des caisses de bois que l'on nomme *maies* (*fig.* 139). Pour procéder au guillaumage, l'ouvrier met la matière sur le crible, qu'il pose sur une des barres de la maie; et, pour briser les morceaux trop gros de la galette, il place dessus un disque lenticulaire de bois dur (*fig.* 140) : c'est ou du gayac ou du cormier; il a 21 centimètres de diamètre, 55 millimètres d'épaisseur au centre, 45 millimètres au bord : on le nomme *tourteau*. On donne au crible un mouvement de va et vient; ce mouvement fait circuler le tourteau sur la galette qu'il brise et fait passer à travers les trous.

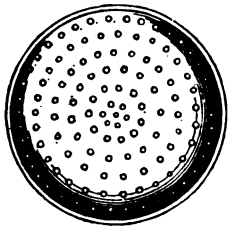


Fig. 138.

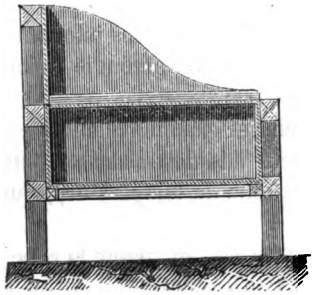


Fig. 139.

Fig. 140.

Les grains grossiers, qui ont passé à travers le guillaume, sont exposés à l'air pendant un temps convenable pour les dessécher en partie : cette opération est l'*essorage*. Ce n'est qu'après ce traitement que l'on procède au *grenage*.

Le grenoir, pour la poudre de guerre, est un guillaume dont les trous ont 2 millimètres 4 dixièmes pour la poudre à canon, et seulement 1 $\frac{1}{2}$ millimètre pour la poudre à mousquet : ces grenoirs se manœuvrent comme le guillaume. Pendant cette opération, il se fait toujours du grain fin, qui peut être employé comme poudre de chasse ordinaire et du *poussier*. On sépare ces deux sortes au moyen d'un crible fin.

La poudre ainsi obtenue est toujours anguleuse; on la nomme *poudre verte;* elle doit être séchée. On suit deux procédés pour cette opération : en été, quand le temps est beau, le *séchage* se fait en plein air; la poudre est disposée en couche d'environ 4 millimètres d'épaisseur au plus, sur des tables garnies de toiles, le long d'un mur exposé au midi. L'opération dure 12 heures pour la poudre à canon, 11 seulement pour la poudre à mousquet, au printemps et à

Digitized by Google

l'automne; mais, pendant l'été, elle est plus promptement terminée. En tout cas, sa durée dépend de la chaleur plus ou moins grande. Ce procédé n'est applicable que par les temps beaux et secs.

Le séchage artificiel a l'avantage de pouvoir se faire par tous les temps et d'être régulier. La poudre est mise en couche de 2 millimètres sur des toiles tendues au-dessus de caisses de bois dans lesquelles on fait pénétrer un courant forcé d'air chauffé par la vapeur ou par un courant d'eau chaude qui enveloppe les tuyaux de cuir, qu'il traverse; cet air, ne pouvant sortir qu'en traversant la couche de poudre, la dessèche complétement en 6 heures.

La poudre de guerre et celle de mine n'ont pas à subir d'autre opération que celle que l'on nomme *époussetage*, parce que la dessiccation sépare une quantité assez considérable de poussier qui nuirait à l'effet balistique : cette opération s'exécute au moyen de tamis.

Lorsque par ce procédé on fabrique de la poudre de chasse, on la passe à travers des grenoirs dont les trous ont 1 millimètre de diamètre pour la poudre fine, et $\frac{1}{2}$ millimètre pour la poudre superfine. Lorsque la poudre de chasse a été séchée et époussetée, on lui fait subir une autre opération que l'on nomme *lissage :* cette opération donne à la poudre plus de densité, et rend sa surface lisse et brillante; la poudre se conserve mieux par ce moyen : on la sèche après cette opération.

Le *lissoir* est un tonneau-cylindre (*fig.* 141) A, de 2 mètres 7 dé-

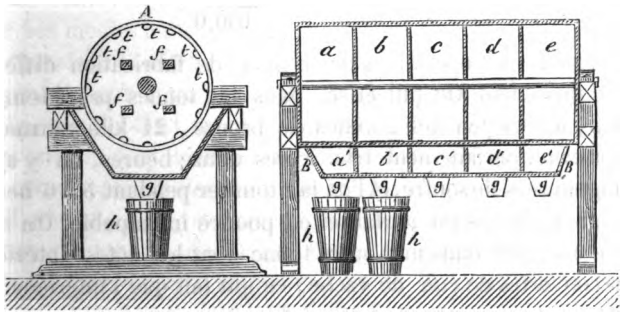


Fig. 141.

cimètres de long sur 1 ou de 2 décimètres de diamètre, divisé en 5 compartiments égaux *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, par des fonds parallèles intermédiaires. Chaque compartiment a sa porte particulière; il est garni intérieurement de douze tasseaux en bois *t t*, etc., dans toute la longueur; et, pour augmenter le frottement, il y a dans l'intérieur

Digitized by Google

quatre barres carrées allant d'un bout à l'autre. La tonne est traversée par un axe en bois qui est mis en mouvement par un engrenage.

Une trémie B est placée au-dessous de la tonne; elle est divisée en cinq compartiments *a'*, *b'*, *c'*, *d'*, *e'*, correspondant à ceux du lissoir. Chaque compartiment de la trémie est garni d'un large tuyau conique en cuir *g* au-dessous de chacun desquels on place des barils *h*, *h*.

On introduit 100 kilogrammes de poudre en grains dans chaque compartiment; on ajoute à la poudre environ 12 pour 100 d'eau; on fait tourner pendant environ 36 heures; le mouvement est lent pendant les douze premières, puis on l'accélère. Les grains en se frottant les uns contre les autres usent leurs aspérités, leur surface se polit, et en même temps le grain acquiert de la densité.

PROCÉDÉ DES MEULES.

Ce procédé n'est employé qu'au Bouchet pour la fabrication de la poudre de chasse, qui est plus compacte et d'une qualité supérieure : elle peut être comparée aux meilleures poudres anglaises. Ses qualités dépendent aussi de la nature du charbon, qui est exclusivement roux, et des proportions du mélange qui diffèrent des autres, il contient.

Nitre.	76,9
Soufre.	9,6
Charbon. . . .	13,5
	100,0

L'ensemble des opérations de ce mode de fabrication diffère un peu du précédent. On pulvérise, dans les tonnes précédemment décrites, au moyen des gobilles de bronze, 21 kilogrammes de charbon roux parfaitement trié. Après douze heures, on y ajoute 15 kilogrammes de soufre, et l'on fait tourner pendant 5 à 6 heures : ce mélange binaire est parfait et en poudre impalpable. On introduit ce mélange dans une autre tonne dont les côtes intérieures sont recouvertes de cuir de vache; ce qui fait que l'intérieur de la tonne est en cuir; cette tonne est divisée en trois compartiments égaux par des cloisons en bois de chêne. On met dans la tonne 60 kilogrammes de gobilles, 6 kilogrammes du mélange binaire et 20 kilogrammes de nitre : on fait tourner la tonne pendant 12 heures à 25 tours par minutes. Après ce temps on enlève la porte pleine, et on la remplace par une porte en toile métallique.

Le mélange, placé dans la maie, est humecté au moyen d'un

Digitized by Google

arroseir dont la pomme est percée de trous très-fins. On emploie 1 litre d'eau pour 50 kilogrammes de mélange : si c'est pendant l'été, on en met le double. On remue continuellement le mélange pendant qu'on l'arrose ; puis on le porte sous les meules.

Chaque appareil est composé de deux meules verticales en fonte. Les unes pèsent 2,500 kilogrammes : on les nomme *meules légères;* les autres pèsent 5,500 kilogrammes : leur diamètre est de 1 $\frac{1}{2}$ mètre; leur largeur de $\frac{1}{3}$ mètre; elles tournent dans un bassin horizontal creusé en auge circulaire, dont la plate-forme est en fonte; il est monté sur un massif en maçonnerie; les meules sont traversées par un axe en fer qui leur est commun, et qui est traversé au milieu par un arbre vertical en fonte; l'ensemble est maintenu par un fort châssis en charpente, fixé à l'arbre vertical. Une roue conique dentée, située à la partie inférieure de l'arbre, au-desous du massif en maçonnerie, reçoit le mouvement d'une roue semblable, fixée à l'extrémité de l'arbre horizontal d'une roue hydraulique.

Sur chaque roue frotte un grattoir en bois, garni de cuivre, soutenu par un bras de fer partant de l'anneau de l'axe des meules, à travers lequel passe l'arbre vertical, et un racloir maintenu de la même manière, et de même en bois, garni de cuivre, pour faire retomber sous les roues la matière soulevée le long des parois de l'auge par la pression des meules, pendant que les grattoirs font aussi retomber les portions qui adhèrent aux meules.

La pâte étant étendue uniformément au fond de l'auge, on fait tourner les meules lentement pendant 1 heure, puis à 8 tours par minute pendant 1 autre heure. La température s'élève alors assez sensiblement pour vaporiser l'eau. On doit arroser très-uniformément, ce qui s'obtient au moyen d'un petit réservoir fixé derrière une des meules dont il suit le mouvement. Le tube, muni d'un robinet, est disposé au-dessus de ce récipient, dans lequel on met 1 litre d'eau : ce tube vertical est garni d'un robinet, et, à la partie inférieure, d'un tube horizontal de la largeur de la meule, et percé de petits trous dans toute sa longueur, comme le tuyau des tonneaux d'arrosage. Quand le mélange a besoin d'être mouillé, on ouvre le robinet. Au bout de 2 heures, on arrête les meules. L'ouvrier fait retomber sur le fond de l'auge ce qui peut adhérer aux parois et aux meules; on l'égalise, puis on fait marcher de nouveau très-lentement : les meules, ne faisant qu'un tour en 10 minutes, compriment fortement la pâte et la mettent en galette compacte, que l'on enlève alors pour la porter au grenoir.

Digitized by Google

Le grenage de cette poudre se fait dans un appareil contenant 8 tamis ou grenoirs, à trois compartiments superposés, placés dans un même châssis, et mis en mouvement de la même manière que les meules; l'axe vertical est courbé comme on le voit dans la *fig.* 142..

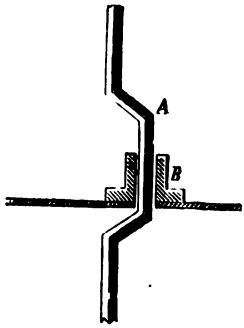


Fig. 142.

La partie courbée A, que l'on nomme *signole*, passe à travers un collet de cuivre B, placé au centre du châssis, de sorte que cet appareil ne tourne pas, mais éprouve seulement une sorte de fort mouvement vibratoire par le mouvement circulaire de la signole, le châssis étant suspendu par des cordes.

Les grenoirs (*fig.* 143) ont un premier fond A, qui est en noyer d'un épaisseur de 2 centimètres; il est percé de petits trous coniques *a*, *a*, *a*, dont l'ouverture la plus large est en dessous; c'est sur ce fond que l'on place la galette brisée en petits fragments, et le tourteau qui pèse 2 kilogrammes. Aux deux extrémités d'un diamètre de ce fond se trouvent deux ouvertures circulaires B C, de 1 décimètre, auxquelles sont adaptés deux plans inclinés en cuivre, formant auget et touchant par la partie la plus basse le second fond D, qui se trouve à 3 centimètres au-dessous du premier, et est formé par une toile métallique dont les mailles n'ont que l'écartement nécessaire pour laisser passer les grains ayant le diamètre convenable; ils tombent avec le poussier sur le troisième fond E, qui est une étamine de soie, lequel retient le grain, laisse passer le poussier, et opère ainsi l'époussetage : il est, à 3 centimètres au-dessous du second. Le grenoir repose enfin sur le fond du châssis F, qui est garni de cuir : la partie supérieure du grenoir est fermée par une toile ou une peau tendre G, munie d'une manche en peau H, comme les couvercles des mortiers à piler les substances nuisibles ou précieuses. Lorsqu'on veut introduire la matière dans le grenoir, on adapte à la manche une sorte de trémie en entonnoir. Le grain en partie épousseté, mais contenant encore une certaine quantité de poussier, s'écoule par une ouverture J, placée entre le

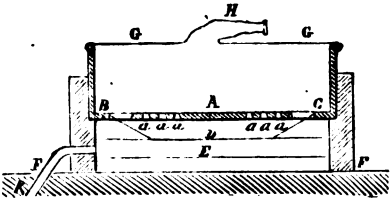


Fig. 143.

Digitized by Google

second et le troisième fond ; on y adapte une manche en peau k, par laquelle il se rend dans des tonneaux d'où on le porte au blutoir et de là au lissage.

On obtient ainsi la poudre de chasse superfine. Celle à laquelle on donne le nom de poudre *royale*, est la même, mais on fait passer sous les meules pesantes la poudre, en l'arrosant, qui a déjà été grenée; puis on la graine de nouveau, et on la passe à travers un tamis dont la toile est à mailles plus serrées ; on l'époussette et on la lisse pendant 60 heures.

PROCÉDÉ DES TONNES.

Ce procédé est employé dans quelques moulins pour la préparation de la poudre de chasse : on exécute la pulvérisation dans les tonnes, avec les billes de bronze : on triture ainsi le charbon avec du soufre, et, d'une autre part, le nitre avec le reste du soufre. Si l'on triturait les trois corps ensemble, il pourrait se produire des accidents, les matières étant sèches. Ces deux mélanges binaires étant faits, on les réunit dans d'autres tonnes que l'on nomme *mélangeoires*, dans lesquels on met 100 kilogrammes du mélange ternaire et 100 de gobilles; on fait tourner pendant 6 heures.

On retire alors ce mélange, qui est en poudre impalpable, et que l'on nomme *composition* : on l'humecte en l'arrosant de manière à ce qu'il y ait 4 pour 100 d'eau ; on la marche, comme on fait pour les argiles, mais avec des sabots et non les pieds nus : de cette manière on incorpore convenablement l'eau.

La pâte ainsi préparée est passée entre des laminoirs, pour la transformer en galette qui est reçue sur une toile sans fin. Elle est prête alors à être grenée comme pour les procédés déjà décrits.

On nomme aussi ce procédé révolutionnaire : il avait été établi pour fabriquer beaucoup de poudre en peu de temps; dans le principe, au lieu de faire passer la pâte entre des cylindres qui exercent une pression que l'on estime 1,000 à 1,500 kilogrammes, on la soumettait à l'action d'une presse hydraulique qui produisait le même effet.

C'est aussi par le procédé des tonnes que l'on prépare la poudre de mine; mais le grenage se fait par le même procédé qu'à Berne, procédé qui a été introduit et perfectionné en France par Champy : on l'applique quelquefois à la préparation de la poudre de guerre.

Pour obtenir la poudre ronde, la composition sortant des mélangeoires est introduite dans des tonnes en bois de 1 mètre 75 centi-

Digitized by Google

mètres de diamètre sur une hauteur de 63 centimètres; elles sont accouplées deux à deux; l'une sert au grenage, l'autre au lissage; elles sont traversées par un même axe en fer : celle qui sert au grenage a l'un de ses fonds percé, au centre, d'un trou circulaire de 6 décimètres, par lequel pénètre, parallellement à l'axe et au-dessus de lui, un tube en cuivre dont la partie comprise dans la tonne est percée sur toute sa longueur de trous très-petits. Ce tube communique avec une pompe aspirante et foulante. A la partie inférieure du corps de pompe se trouvent deux tubes munis de robinets: l'un plonge dans le réservoir, l'autre est celui qui arrive dans la tonne. Lorsqu'on veut remplir d'eau le corps de pompe, on ouvre le robinet du tube plongeur, et l'on ferme l'autre. Quand le piston est au haut de sa course, on ferme le robinet, qui était ouvert; la pompe se trouve ainsi chargée, et peut fonctionner à la volonté de l'ouvrier qui préside au grenage.

La composition étant introduite dans le grenoir, on fait tourner les tonnes et l'on donne l'eau. La circonférence extérieure du grenoir porte 12 taquets qui soulèvent en passant un marteau de bois attaché à la maie sur laquelle sont les tonnes, et dont les coups, portant sur la paroi quand il retombe, donnent une secousse qui en détache les parties de composition humide qui y auraient adhéré.

Il se forme, au moyen de l'arrosage en gouttelettes très-fines, de petits noyaux qui, en tournant sans cesse au milieu du mélange, augmentent de volume en s'arrondissant. On ne charge que successivement les tonnes par 1 kilogramme à la fois jusqu'à ce qu'il y en ait 50. La poudre se lisse en même temps; ce qui fait qu'elle ne fait pas de poussière, et elle est préférée pour cette raison par les mineurs.

La poudre ainsi obtenue forme des grains d'un diamètre convenable, et en même temps d'autres trop gros, que l'on remet sous les meules, et d'autres trop petits, qui servent ensuite de noyaux pour un nouveau grenage : ce grenage s'opère alors beaucoup plus facilement. Ces différents grains sont séparés facilement par les égalisoirs.

La poudre, par quelque procédé qu'elle ait été obtenue, doit toujours être séchée, soit au soleil, soit au séchoir artificiel.

La conservation de la poudre demande des soins particuliers. Malgré les précautions que l'on prend, elle est souvent altérée par l'humidité qu'elle absorbe. Lorsqu'elle n'en contient que 5 ou 6 pour 100, on se contente de la sécher; mais au delà de cette quantité on est forcé de la remettre en fabrication, après l'avoir analysée pour s'assurer de la quantité de nitre qu'elle a perdue, et pour rétablir les

Digitized by Google

proportions convenables. Si c'est de l'eau de mer qui a humecté la poudre, elle ne peut plus être travaillée de nouveau; on doit la lessiver pour dissoudre le nitre que l'on purifie par les procédés qui ont été décrits.

ESSAIS DES POUDRES.

La puissance de la poudre dépend de plusieurs causes : 1° de la nature du charbon, qui peut donner naissance à une plus ou moins grande proportion d'eau, puisqu'il contient des quantités très-variables d'hydrogène. 2° Des proportions des mélanges qui donnent lieu à une combustion plus ou moins complète, et par conséquent à des volumes de gaz différents, et en outre à des gaz de nature diverses : ainsi, lorsque la combustion est complète, il n'y a, pour ainsi dire, que du nitrogène et de l'acide carbonique, tandis que, si la combustion est incomplète, il y a en outre de l'oxyde de carbone, qui est un gaz composé sans condensation, tandis que dans l'acide carbonique il y a condensation d'un tiers du volume. 3° Du plus ou moins de densité de la poudre, qui présente alors une quantité plus ou moins grande en poids sous le même volume. 4° De la facilité avec laquelle elle s'enflamme; car il arrive souvent que, lorsqu'elle s'enflamme difficilement, une partie plus ou moins considérable de la poudre, échappant à la combustion, est projetée intacte hors de l'arme et ne produit aucun effet. Les poudres en grain s'enflamment entre + 270° et 320°. Plus le grain est fin, plus l'inflammabilité est grande. Ainsi il y a une différence de 50°. Le poussier s'enflamme plus facilement que la poudre qui l'a produit. 5° Leur degré d'humidité plus ou moins grand influence de même l'inflammabilité.

La qualité d'une poudre, ou plutôt ses propriétés spéciales, varieront nécessairement selon le genre d'application que l'on devra en faire. Pour les armes longues, il n'est pas nécessaire d'avoir une poudre d'une combustibilité aussi facile que pour les armes courtes; mais, même pour les armes courtes, il ne faut pas que les poudres soient si facilement combustibles, que l'inflammation de la masse soit instantanée, parce qu'alors elles n'ont pas le temps d'agir sur le projectile qui n'en éprouve que peu de chasse, l'effet se produisant en grande partie sur les parois de l'arme, qui éclate souvent : c'est pourquoi les poudres de cette espèce sont nommées *brisantes;* mais, si elles doivent être rejetées pour la charge des armes qui doivent agir sur des projectiles, elles devraient être exclusivement employées pour charger les projectiles creux.

Digitized by Google

On doit donc rechercher : 1° la densité et la dureté de la poudre; 2° sa composition par l'analyse; 3° la quantité et la nature des gaz produits; 4° l'hygrométricité; 5° l'épreuve balistique ou la portée : cette épreuve est la plus importante; on devrait y joindre l'essai sur des projectiles creux, ce qui a été négligé jusqu'ici. Cet essai aurait certainement une haute importance, surtout pour les projectiles devant agir contre les vaisseaux pour la défense des côtes.

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES GRAINS DE LA POUDRE.

L'appareil qui a été définitivement adopté par le gouvernement est dû à MM. le colonel d'artillerie Maller et B. Bianchi.

On s'est servi de plusieurs liquides pour arriver à cette détermination : l'essence de térébenthine, l'eau saturée de nitrate de potasse, le mercure.

On commence par prendre le poids d'un volume quelconque de poudre dans l'air, sans autre précaution que d'employer une balance sensible. On pèse ensuite un vase plein du liquide choisi pour l'expérience, et l'on y introduit la poudre qui a été pesée : elle déplace nécessairement un volume du liquide égal au sien. On pèse de nouveau le vase d'où l'on déduit le poids du liquide déplacé : de ces trois pesées et du volume de liquide déplacé ou conclut la densité de la poudre.

La dissolution saturée de nitre remplit bien le but qu'on se propose lorsqu'on opère sur les poudres de chasse qui ont été lissées et sont compactes, pourvu toutefois que l'on prenne des précautions convenables; mais ce liquide ne peut convenir pour les poudres non lissées et poreuses, surtout la poudre de mine, parce qu'il pénètre facilement dans l'intérieur des grains.

Le mercure, au contraire, ne les pénètre pas même sous une pression de 2 atmosphères; mais il ne mouille naturellement ni le verre ni la poudre, à cause de l'air qui y adhère; c'est pourquoi l'on doit faire le vide dans le vase où l'on opère. Cette précaution ne suffirait pas cependant, parce qu'il y a, même dans ce cas, une sorte de répulsion entre le mercure et le verre et la poudre, due probablement à la petite quantité de vapeur de mercure qui se produit; le mercure ne se moulerait pas exactement sur le vase ni la poudre, si l'on n'exerçait pas sur lui une pression convenable qui diminue la tension de la vapeur de mercure et le fait adhérer : une pression de 2 atmosphères est suffisante pour détruire cette répulsion, et pas

Digitized by Google

assez puissante pour faire pénétrer le mercure dans les grains de poudre.

La partie principale de l'appareil est un vase ovoïde en verre. A B, (*fig.* 144) portant deux montures à robinets, R, R'. On peut visser à la monture inférieure R' une douille R' K dont l'extrémité inférieure plonge dans une cuvette C D. Toutes ces pièces devant être inattaquables par le mercure sont en fonte de fer. La monture R peut s'adapter par un pas de vis à la pièce E dans laquelle est mastiqué un long tube, E H, communiquant par un tube flexible T T' avec une machine pneumatique ou une petite pompe à air à un seul corps de pompe spécialement construite pour cet appareil. Le tube E H se termine à la partie supérieure par une pointe recourbée s'ouvrant dans un renflement situé de H en T, de manière que, si l'on vient à rendre brusquement l'air par la partie inférieure de l'appareil, le mercure ne pénètre pas dans la machine pneumatique, mais retombe dans le renflement.

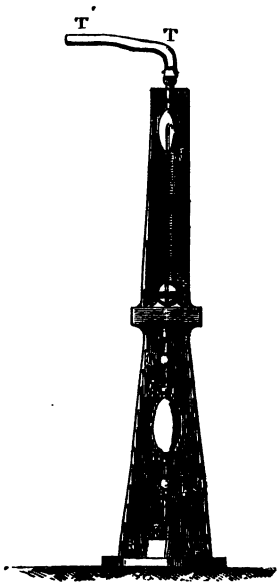


Fig. 144.

Voici comment on opère avec cet appareil pour déterminer une densité. La cuvette C D, étant pleine de mercure, on fait le vide dans l'intérieur de l'appareil, et l'on y laisse entrer le mercure en ouvrant les robinets R, R'. On attend que le niveau du mercure soit stationnaire dans le tube E H : ce dont on s'assure au moyen de l'échelle graduée fixée le long de ce tube, puis on ferme le robinet R, que l'on dévisse ainsi que la douille KR'.

Le vase plein de mercure est porté sur une balance sensible, soit P son poids. On dévisse ensuite R et K' et l'on enlève un petit disque en toile métallique placé en A, pour empêcher la poudre d'être entraînée par le mercure; on introduit dans le vase un poids de poudre préalablement séchée et époussetée; cette poudre est retenue par un petit disque de peau de chamois placé dans l'intérieur de B, qui se laisse facilement traverser par le mercure. On procède alors au remplissage de l'appareil comme les premières fois. Soit P' le poids du vase plein de poudre et de mercure sous la même pression, c'est-

Digitized by Google

à-dire sous la pression de l'air atmosphérique plus celle de la colonne de mercure du tube E H qui diffère peu de la hauteur barométique. Le poids du liquide déplacé par la poudre est représenté par $P - P' + A$. Soit D la densité du mercure : le volume de la poudre sera $\frac{P - P' + a.}{D}$ d, étant la densité de la poudre on a, $d = \frac{a}{\left(\frac{P - P' + a}{D}\right)}$

$$d = \frac{a D}{P - P' + a}.$$

La même détermination de P peut servir pour toute une série d'expériences; la densité D doit être déterminée sur le mercure même dont on se sert, par la méthode du flacon.

ÉPREUVE DE LA DURETÉ DE LA POUDRE.

Cette épreuve est d'une grande importance, parce qu'elle sert à constater le déchet en poussier que la poudre peut éprouver par le transport.

La poudre est passée à travers des cribles de diverses grosseurs pour vérifier la grosseur des grains et l'épousseter complétement. On la renferme alors dans un double baril auquel on fait parcourir au plan incliné garni de tasseaux et d'une longueur de 100 mètres : les tasseaux produisent des secousses qui doivent agir comme les cahots des voitures ou le roulis d'un bâtiment et donnent le même résultat; on passe de nouveau la poudre à travers les cribles, et l'on juge de sa résistance par la quantité de poussier qui a été produite.

ANALYSE DE LA POUDRE.

L'analyse de la poudre est très-simple, lorsqu'on ne cherche pas à déterminer la composition du charbon. On doit commencer par sécher complétement 10 grammes de cette poudre pour déterminer la quantité d'eau qu'elle contient; on y arrive facilement en chauffant la poudre dans un tube en U dans lequel on la pesée : on chauffe ce tube au bain-marie à la température de 50 à 60 degrés en y faisant passer un courant d'air sec jusqu'à ce que le poids ne varie plus : la différence de poids représente l'eau. On traite cette poudre par l'eau distillée chaude, mais non bouillante. on dissout ainsi tout le nitre; on jette sur un filtre taré exactement; on lave le filtre; puis, après l'avoir séché, on le pèse, ce qui donne le poids du soufre et du charbon ensemble.

Digitized by Google

Ces deux corps, enlevés avec soin de dessus le filtre, sont posés de nouveau dans un petit flacon dans lequel on introduit un mélange à volumes égaux de sulfure de carbone et d'éther pour dissoudre le soufre; on jette sur un filtre taré, pour y recueillir le charbon qui doit être lavé avec le même mélange, puis séché et pesé. On évapore à une très-douce chaleur le sulfure de carbone et l'éther dans un vase taré, et l'on pèse ensuite pour connaître la quantité de soufre; on a ainsi une analyse qui serait complète, si le charbon était du charbon noir, fortement calciné. Le charbon, étant, au contraire, préparé à la température la plus basse possible, contient toujours des gaz en quantité variable dont le rôle à une grande importance et dont il est nécessaire de connaître la proportion. On peut aussi dissoudre le soufre au moyen d'une dissolution de monosulfure de potassium ou de sodium, pourvu qu'il n'y ait pas de potasse ou de soude libre, parce que dans ce cas on enlèverait au charbon quelque matière organique, qui se forme lorsque la carbonisation a produit du charbon roux. Ces matières sont des acides très-riches en carbone; ce sont des acides ulmique et humique.

On ne peut arriver à ce résultat qu'en en faisant l'analyse, comme de toute autre matière organique; puis on incinère une autre portion de ce charbon pour connaître la quantité de cendre qu'il produit par sa combustion. On ne cherche pas à déterminer séparément l'oxygène et le nitrogène.

La proportion de soufre s'obtient aussi exactement en projetant par petites portions dans un creuset de platine, chauffé au rouge naissant, un mélange de 10 grammes de poudre sèche avec 10 grammes de nitrate de potasse pur et 40 grammes de chlorure de sodium. La réaction s'opère sans projection et lentement : on porte la température au rouge vif pendant un certain temps pour décomposer entièrement le nitrate; on reprend par l'eau; on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique plus que suffisante pour neutraliser la potasse résultant de la décomposition du nitrate; et l'on traite par le chlorure de barium, qui donne un précipité de sulfate de baryte contenant tout le soufre de la poudre que l'on déduit du poids du sulfate de baryte lavé et calciné. Mais, dans ce cas, le charbon est brûlé en même temps que le soufre; on ne connaît son poids que par différence, et l'on doit faire une autre opération pour séparer le charbon, si l'on veut en faire l'analyse.

Gay-Lussac a déterminé la quantité de gaz qui se produit par la combustion de la poudre en la faisant arriver grain à grain dans un

Digitized by Google

tube de cuivre incandescent. Le mélange gazeux obtenu était composé de :

Acide carbonique. . . .	53
Oxyde de carbone. . . .	5
Nitrogène.	42
	100

La poudre de guerre a donné à M. Chevreuil, en la brûlant sous une cloche pleine de mercure, cette poudre étant pulvérisée et comprimée sous un tube de cuivre, le mélange de gaz suivant :

Acide carbonique.	45,41
Oxygène de carbone.	4,87
Hydrogène carboné.	3,50
Acide sulfhydrique.	0,59
Nitrogène.	37,53
Bioxyde de nitrogène.	8,10
	100,00

Gay-Lussac a obtenu de la combustion de 1 décimètre cube de poudre, pesant 900 grammes, 450 litres ou décimètres cubes de gaz, ramenés à la température de 0° et à la pression de $0^m,76$. Or, en calculant le volume qu'il doit occuper à la température élevée résultant de l'inflammation, car elle peut fondre le cuivre, et par conséquent doit être d'environ 1,200°, on trouve que la poudre fournit, en brûlant, environ 2,000 fois son volume de gaz.

L'épreuve de l'hygrométricité des poudres, établie depuis vingt ans dans les ateliers du gouvernement a pour but de rechercher avec quelle facilité la poudre peut absorber l'humidité d'un air qui en est saturé.

On place dans un plateau A (*fig.* 145) à rebords, de 3 ou 4 millimètres de hauteur, 100 grammes de poudre dont la couche ne doit pas avoir plus de 2 millimètres d'épaisseur. Le plateau est posé sur des briques B, disposées sur le fond d'un baquet C, le plateau est entouré d'eau dont le niveau est à 2 millimètres environ plus bas que le rebord supérieur du plateau. On pose sur le baquet un couvercle DE en planches de chêne; il est garni en dessous d'une peau de mouton tendue, et sur le

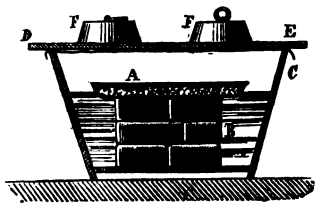


Fig. 145

Digitized by Google

couvercle on pose des poids FF, pour le faire adhérer et empêcher le renouvellement de l'air; le baquet est placé dans une chambre fraîche, dont la porte, qui doit fermer exactement, ne doit être ouverte qu'à la fin de l'épreuve qui dure 24 heures, au bout desquelles on pèse la poudre pour connaître la quantité d'eau qu'elle a absorbée, et on examine les grains : on renouvelle cette épreuve jusqu'à ce que la poudre soit complétement altérée. On peut juger ainsi comment une poudre devra se comporter quand elle sera exposée à l'air humide d'après le temps plus ou moins long qu'il a fallu pour la détruire dans un air saturé d'humidité.

ÉPREUVE BALISTIQUE DES POUDRES.

On détermine la force ou la portée des poudres au moyen de l'éprouvette de Régnier pour la poudre de chasse, du mortier éprouvette et du fusil pendule pour la poudre de guerre.

L'éprouvette de Régnier consiste en un ressort ABC (*fig.* 146), formé par une lame d'acier courbée en angle; la branche AB porte un arc de cercle qui y est fixée en D, et passe librement en E à travers la branche BC; à cette dernière est fixé un autre arc de cercle, gradué GG′ portant à son extrémité extérieure à la branche BC, une sorte de dé muni d'un bassinet G′. Le dé peut contenir 1 gramme de poudre, à laquelle on met le feu au moyen du bassinet. L'arc DE a son extrémité recourbée en un talon F, qui s'applique exactement sur l'ouverture du dé : entre les deux arcs se trouve un fil métallique concentrique à ces arcs, il est fixé à la branche BC, et passe librement à travers la branche AB; il porte un petit curseur en cuir, K, glissant à frottement.

Fig. 146

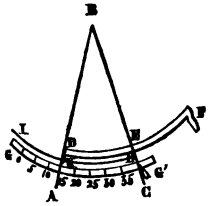


Fig. 146 bis.

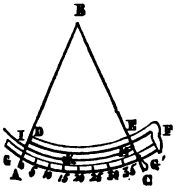


Fig. 146 ter.

Le dé G étant chargé et l'instrument dans sa position normale, on enflamme la poudre : celle-ci repousse le talon F qui fait fonction de bourre et rapproche forcément les deux branches. Le curseur K, qui correspondait au zéro de la graduation de l'arc GG′, est repoussé par le rapprochement des deux branches, comme on le voit dans le trait (*fig.* 46 *bis*). Une fois l'explosion produite, leurs branches repren-

Digitized by Google

nent leur position normale, mais le curseur reste à la place où la compression des branches l'a poussé, comme on le voit dans le trait (*fig.* 146 *ter*), et l'on observe à quel degré de l'échelle tracée sur l'arc GG' il correspond. La poudre de chasse ordinaire marque de 12 à 13 degrés, la poudre superfine 14, la poudre royale 15 ½ à 16, comme la plupart des poudres anglaises dont quelques-unes marquent jusqu'à 17 degrés.

Le mortier-éprouvette est en fonte : son axe est incliné de 45° à l'horizon. Sa chambre A (*fig.* 147) peut contenir 92 grammes de poudre : le diamètre intérieur du mortier est de 191 millimètres; pour le charger, on se sert d'un entonnoir coudé; on place ensuite par-dessus un boulet de bronze B, dont le diamètre est de 189 ¼ millimètres, et pesant 29 kilos 400 grammes.

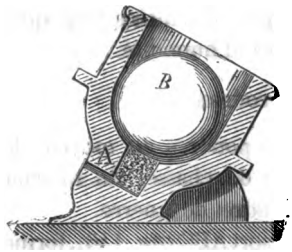


Fig. 147.

La distance minimum à laquelle le projectile doit être lancé pour que les poudres soient reçues est 225 mètres; la portée a atteint souvent 250 et quelquefois 260 mètres.

L'épreuve de la poudre de guerre se fait aussi au moyen du pendule balistique qui se compose de deux parties distinctes : le *fusil pendule* et le *pendule* proprement dit.

Le fusil pendule est un canon de fusil d'infanterie D E suspendu à un châssis en fer A B C (*fig.* 148), au bout duquel il est solidement fixé. Le châssis est suspendu par des couteaux reposant sur des plans d'acier fondu. Un cylindre de plomb F glisse à frottement dans une tringle de fer fixée dans le châssis un peu plus bas que le canon; on le dispose de manière à ce que, centre de gravité, il passe en même temps par la verticale B F et par l'axe du canon; en d'autres termes, que l'axe du fusil est exactement horizontal. A quelque distance au-dessus du canon, une tige G H est fixée au châs-

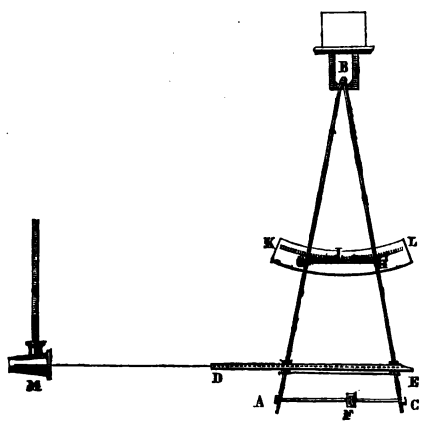


Fig. 148.

Digitized by Google

sis : elle est munie d'une petite tige horizontale, perpendiculaire au plan du châssis et placée dans la verticale : cette tige touche un curseur J pouvant glisser à frottement dans une tige concentrique au lymbe d'un cercle gradué K L.

Le pendule est une tige suspendue comme le châssis du fusil : sa verge porte une petite tige disposée comme celle du fusil, c'est-à-dire perpendiculaire au plan d'oscillation, et portant de même sur un curseur disposé devant le limbe d'un arc gradué du même rayon que celui du fusil; au bas de la verge se trouve une boîte conique en bronze M, dont l'axe doit être exactement dans le plongement de celui du fusil : cette boîte contient une masse de plomb dans laquelle pénètre la balle lancée par le fusil.

L'explosion du fusil lui fait éprouver un recul dont l'amplitude est indiquée par le curseur J. L'effet de la balle sur le pendule lui imprime un mouvement dont l'amplitude est de même indiquée par le curseur disposé devant son cercle gradué.

On a ainsi trois éléments : 1° l'amplitude du recul du fusil-pendule; 2° celle du pendule; 3° la profondeur à laquelle la balle a pénétré dans la masse de plomb. Les formules mathématiques donnent, d'après cela, le moyen de calculer la vitesse initiale de la balle. On connaît d'ailleurs les poids des deux pendules qui sont pour chacun d'eux 25 kilogrammes; la charge de poudre est de 10 grammes; la balle a un diamètre de 16 $\frac{1}{3}$ millimètres.

Pour qu'une poudre de chasse soit livrée au commerce, il faut que la vitesse initiale soit :

330	mètres	pour la	poudre ordinaire.
350	—	—	superfine.
375	—	—	royale.

On fait la même épreuve avec le *canon pendule* disposé exactement de la même manière que le fusil, dans le but de déterminer la vitesse initiale donnée aux projectiles de gros calibre par des charges différentes.

Toutes ces épreuves suffisent en général; mais les chasseurs, dont les armes ont des calibres et des longueurs très-variables, soumettent les poudres à d'autres essais, parce qu'il faut à leur charge, non-seulement une vitesse initiale déterminée, mais encore que l'effet de la projection ne disperse pas trop fortement le plomb; et des épreuves multipliées ont montré que l'ensemble de ces deux résultats était généralement meilleur par un mélange intime de poudre royale et de poudre ordinaire.

Digitized by Google

Le nitrate de potasse reçoit maintenant une nouvelle application, fondée, comme pour la fabrication de la poudre, sur ses propriétés oxydantes ; c'est la fabrication des allumettes chimiques, pour lesquelles on l'emploie de préférence au chlorate de potasse : ce chlorate, trop fulminant, donnait lieu à des projections qui ont souvent causé de graves accidents; on associe au nitrate de potasse le phosphore, le bioxyde de plomb et la gomme, ou la gélatine dans les proportions suivantes.

Nitre pur.	14
Phosphore.	9
Bioxyde de plomb.	16
Verre pilé.	3 à 7
Gomme ou gélatine.	16

On plonge les allumettes soufrées dans cette pâte légèrement humide ; et, quand elle est sèche, on la recouvre d'acide stéarique fondu comme d'un vernis pour les préserver de l'humidité et de l'action de l'air sur le phosphore, si c'est du phosphore ordinaire dont l'emploi devrait être défendu, à cause de son action vénéneuse.

NITRITE DE POTASSE, KO,NO^3 — 85,2 ou 1565.

Ce sel n'existe pas dans la nature ; il est déliquescent, extrêmement soluble dans l'eau, et cristallise difficilement; il est incolore, et ne produit pas de réaction alcaline sur les teintures; il se combine facilement avec les autres nitrites pour produire des sels doubles. Les acides fixes le décomposent facilement en dégageant de l'acide nitreux; projeté sur des charbons rouges, il fuse comme le nitrate; chauffé au rouge pendant assez longtemps, il se décompose entièrement, il reste de la potasse.

On obtient facilement ce sel : 1° en décomposant partiellement le nitrate de potasse par la chaleur dans un creuset de platine; il faut cesser de chauffer dès que le dégagement d'oxygène cesse en n'élevant ni n'abaissant la température à laquelle la décomposition a commencé ; 2° en décomposant le sous-nitrite de plomb par le carbonate de potasse ; 3° en traitant le nitrite d'argent par le chlorure de potassium. 4° On peut aussi l'obtenir en condensant dans une dissolution de potasse les vapeurs nitreuses produites par l'action de l'acide nitrique sur le sucre ou l'amidon, quand on prépare l'acide oxalique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une

Digitized by Google

dissolution de nitrite de potasse, on obtient une série nombreuse de composés nouveaux, découverts et décrits par M. Frémy (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV), et auxquels il a donné les noms d'acides *sulfazeux, sulfazique, sulfazotique*, et l'un deux *sulfammonique;* dénominations qui semblent peu rationnelles, car la manière dont l'auteur groupe les formules donne celle de l'ammoniaque pour toutes, comme on le voit par le tableau suivant, dressé par lui-même :

$$SO^2\,NO^3\,3\,HO = S\,NH^3\,O^8 = NH^3\;SO^3 + O^5$$
$$2\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^2\,NH^3\,O^{10} = NH^3\,2\,SO^3 + O^5$$
$$3\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^3\,NH^3\,O^{12} = NH^3\,3\,SO^3 + O^3$$
$$4\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^4\,NH^3\,O^{14} = NH^3\,4\,SO^3 + O^2$$
$$5\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^5\,NH^3\,O^{16} = NH^3\,5\,SO^3 + O$$
$$6\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^6\,NH^3\,O^{18} = NH^3\,6\,SO^3$$
$$7\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^7\,NH^3\,O^{20} = NH^3\,6\,SO^3 + SO^2$$
$$8\;SO^2\,NO^3\,3\,HO = S^8\,NH^3\,O^{22} = NH^3\,6\,SO^3 + 2\,SO^2.$$

Ces acides sont polybasiques; la chaleur ou l'eau bouillante donnent de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, plus un dégagement d'oxygène ou d'acide sulfureux; un seul, $S^6NH^3O^{18}$ ne donne que de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Les sels solubles que forment ces acides précipitent les sels de baryte, mais non ceux de strontiane; ce qui montre que l'acide sulfurique n'y existe pas, au moins dans son état normal, et offre un moyen facile de séparer la baryte de la strontiane.

CHLORATE DE POTASSE, KO,ClO^5 — 122, 7 ou 1533, 2.

Le chlorate de potasse a été découvert par Bertholet; il est incolore; il cristallise en lames minces, souvent hexagonales, quelquefois en prismes aciculaires, anhydres dans les deux cas. Ce sel est très-peu soluble à froid, beaucoup plus à chaud : d'après Gay-Lussac,

100	parties d'eau	à 0°	en dissolvent	3,33
»	»	à + 13,32	»	5,60
»	»	à + 15,37	»	6,03
»	»	à + 24,43	»	8,44
»	»	à + 35,02	»	12,05
»	»	à + 49,08	»	18,96
»	»	à + 74,49	»	35,40
»	»	à + 104,78	»	60,24

Digitized by Google

L'alcool à 80° en dissout $\frac{1}{120}$ de son poids à + 16°; et l'on peut, au moyen de ce corps, le purifier entièrement du chlorure de potassium qu'il contient ordinairement; il est complétement insoluble dans l'alcool absolu.

Le chlorate de potasse fond à la température de + 400° environ. Vers + 450°, il commence à se décomposer en dégageant de l'oxygène qui continue pendant un certain temps sans qu'il soit nécessaire d'élever davantage la température; puis le dégagement s'arrête tout d'un coup, et ne peut recommencer qu'en chauffant au rouge : sa décomposition achevée, il ne reste que du chlorure de potassium. Dans la première phase de l'opération le chlorate de potasse perd seulement le tiers de son oxygène; il reste un mélange de 1 équivalent de chlorure de potassium et de 1 de perchlorate de potasse.

$$2\ KO, CLO^5 \text{ ou } K^2O^2, CL^2O^{10} = KCL + KO, CLO^7 + O^4.$$

Le dégagement d'oxygène cesse alors, parce que, l'acide perchlorique étant plus stable que l'acide chlorique, le perchlorate de potasse qui est produit exige une température beaucoup plus élevée pour être décomposé; mais alors, à son tour, il perd tout son oxygène, et il ne reste que du chlorure de potassium.

La décomposition du chlorate de potasse est rendue beaucoup plus facile, ainsi que l'a observé M. Doebereiner, par la présence de certains corps qui cependant n'éprouvent aucune altération; le peroxyde de manganèse, l'oxyde de cuivre, sont dans ce cas; ils ne perdent ni ne prennent rien, et cependant la décomposition s'opère à une température beaucoup moins élevée, et, si l'on dissout le chlorure de potassium, on retrouve intégralement l'un ou l'autre oxyde sans aucune altération : c'est un des exemples de cette action de présence que Berzélius nomme *catalytique*. Le chlorate de potasse donne de cette manière 39,16 pour 100 de son poids d'oxygène. Ainsi de 25 grammes de chlorate de potasse, on doit retirer 6,847 litres de gaz oxygène pur.

Le chlorate de potasse projeté sur des charbons rouges fuse plus vivement que le nitrate. C'est un corps plus oxydant encore que le nitrate; et, lorsqu'on le mêle avec des corps combustibles, il forme des mélanges détonants par le choc : les premières amorces fulminantes que l'on ait employées pour les fusils étaient composées d'un mélange semblable. Aussi, lorsqu'on veut faire des mélanges de cette nature, doit-on pulvériser les corps séparément, et n'opérer ensuite les mélanges qu'avec de grandes précautions. Lorsqu'on verse

Digitized by Google

un peu d'acide sulfurique sur ces mélanges, ils s'enflamment. L'acide sulfurique, en réagissant sur le chlorate de potasse, produit du sulfate, du perchlorate de potasse et de l'acide hypochlorique, qui, se décomposant par la chaleur de la réaction, détermine l'inflammation. Les premiers briquets chimiques étaient fondés sur cette propriété. On trempait des allumettes soufrées dans un mélange de 3 de chlorate de potasse et 1 de soufre, mise en pâte par de l'eau gommée : on plongeait ces allumettes dans un petit flacon rempli d'asbeste imprégnée d'acide sulfurique ; cet acide, étant très-hygrométrique, ne tardait pas à avoir absorbé une quantité d'eau assez grande pour ne plus agir efficacement sur le mélange et produire l'inflammation ; aussi ont-ils été abandonnés depuis que l'on fait des allumettes chimiques à frottement.

Tous les mélanges ne sont pas fulminants au même degré : les uns le sont trop, comme celui de chlorate et de phosphore ; d'autres trop peu, comme celui de chlorate et de charbon. Le soufre, le sulfure d'antimoine, fulminent très-facilement par le choc ; et le dernier sert exclusivement pour faire les amorces d'artillerie en Angleterre.

Les mélanges de chlorate de potasse avec les matières organiques sont de même fulminants et inflammables par l'acide sulfurique, surtout avec les résines.

Berthollet avait proposé de remplacer le nitre par ce sel pour la fabrication de la poudre qui aurait une puissance beaucoup plus grande : l'essai qui en fut fait à la poudrière existant alors à Essonne détermina une explosion qui détruisit l'établissement : c'eût été d'ailleurs une poudre brisante à laquelle les armes n'auraient pu résister, aussi y a-t-on renoncé.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur du chlorate de potasse, la matière se colore immédiatement en jaune foncé : on ne doit faire cet essai que sur de très-petites quantités de matières, parce que l'acide hypochlorique qui donne cette coloration se décompose spontanément avec explosion. Si l'acide sulfurique est parfaitement monohydraté, il n'y a pas de réaction, ainsi que l'a observé lord Brougham, à qui nous avons vu répéter cette expérience au laboratoire de la Sorbonne ; mais, si, au moyen d'une pipette effilée, on fait arriver une goutte d'eau au-dessous de l'acide, à l'instant même il y a détonation : il est composé de :

Potasse.	38,44
Acide chlorique. . . .	61,56
	100,00

Digitized by Google

PRÉPARATION.

Le chlorate de potasse se prépare dans les laboratoires en faisant arriver un courant de gaz chlore dans une dissolution concentrée de potasse caustique ou de carbonate de potasse, qui est préférable en ce qu'il est moins coûteux. La réaction se passe entre 6 équivalents de chlore et 6 équivalents de potasse; l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient 5 équivalents de chlorure de potassium et 1 seul de chlorate, comme on le voit par l'équation :

$$6\,KO, CO^2 + 6\,Cl = 5\,K\,Cl + KO, ClO^5 + 6\,CO^2.$$

Le chlorate de potasse, étant très-peu soluble à froid, obstruerait promptement le tube abducateur, s'il n'était pas d'un diamètre un peu considérable; mais, s'il est de 1 ½ à 2 centimètres, la croûte saline qui se forme présentant une grande surface et peu d'épaisseur, au moment où elle se forme, le courant de gaz n'a pas de peine à la détacher. L'appareil est composé (*fig.* 149) d'un ballon A destiné à produire le chlore, d'un flacon laveur B, destiné à retenir l'acide chlorhydrique entraîné : le tube abducteur de ce flacon s'adapte au moyen d'un bouchon à un tube C, d'un diamètre convenable qui traverse le bouchon du flacon D, qui contient la dissolution de potasse, d'où le gaz non absorbé se rend par un troisième tube abducteur dans un vase plein d'hydrate de chaux pulvérulent : cet hydrate absorbe le chlore qui a pu échapper à la dissolution de potasse.

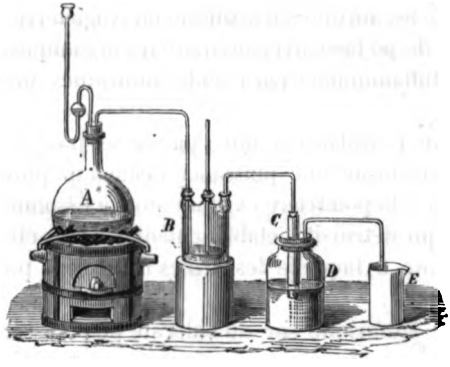


Fig. 149.

La réaction du chlore ne donne pas immédiatement du chlorate et du chlorure; dans la première période de l'opération, il se forme du chlorure de potassium, de l'hypochlorite et du bicarbonate de potasse; la plus grande partie du chlorure de potassium cristallise : il faut alors suspendre l'action du chlore, et donner le temps à ce chlorure de se déposer complétement. On décante alors la liqueur, on fait égoutter les cristaux dans un entonnoir; et les liqueurs réunies

Digitized by Google

sont placées de nouveau dans l'appareil pour continuer à y faire passer du chlore jusqu'à ce que la réaction soit achevée; ce que l'on reconnaît à ce que le chlore n'est plus absorbé. Pendant cette seconde période, c'est le chlorate de potasse qui se dépose, tandis que le chlorure reste en dissolution. On fait refroidir la dissolution pour qu'elle laisse déposer une plus grande quantité de chlorate; on place ces cristaux dans un entonnoir au fond duquel on place un peu de mèche de coton, on les laisse égoutter, puis on les lave à plusieurs reprises avec un peu d'eau froide, pour dissoudre le chlorure dont ils sont imprégnés; puis on les dissout dans l'eau distillée bouillante, pour faire cristalliser par refroidissement.

Ce mode de préparation fait revenir le chlorate de potasse à un prix beaucoup trop élevé, car 5 des 6 équivalents de carbonate de potasse, au prix moyen de 90 fr les 100 kilogr., en France, sont transformés en chlorure de potassium qui ne vaut que 40 fr.; et la différence est encore plus grande quand on veut se servir de la potasse à la chaux. Dans les arts, on se sert d'un procédé beaucoup plus économique, fondé sur ce que l'hypochlorite de chaux, comme tout ce genre de sel, se change par la chaleur en chlorate et chlorure :

$$3\,(CaO, ClO) = 2\,(Ca\ Cl) + CaO, ClO^5.$$

Si l'on ajoute à cette dissolution des deux sels 1 équivalent de chlorure de potassium, le chlorate de potasse étant à peine soluble à froid, il y aura nécessairement double décomposition entre le chlorate de chaux et le chlorure de potassium produisant du chlorure de calcium, qui est un des sels les plus solubles, et du chlorate de potasse, qui cristallisera par le refroidissement, comme l'indique l'équation suivante :

$$CaO, ClO^5 + KCl = CaCl + KO\ ClO^5.$$

On n'attend pas que l'hypochlorite de chaux soit formé pour ajouter le chlorure de potassium; on fait un mélange de 100 parties d'eau, 300 de chaux et 154 de chlorure de potassium, que l'on maintient à la température de + 80 à + 100°, pendant que l'on fait passer à travers un courant de chlore : MM. Graham et Liebig ont indiqué ce procédé sous des formes différentes.

Le chlorate ainsi obtenu doit être purifié par lavage à froid et des cristallisations successives, comme pour le premier procédé.

Le chlorate de potasse était employé pour faire les allumettes des briquets oxygénés, qui ne sont plus utiles depuis que l'on fait des

Digitized by Google

allumettes chimiques : il servait à la fabrication de ces dernières, mais il les rendait trop explosibles ; on a remplacé en partie ce sel quelques par le nitrate. Le chlorate de potasse sert dans les laboratoires à réactions importantes pour lesquelles il faut employer des corps oxygénants.

PERCHLORATE DE POTASSE, $KO,ClO^7 = 138,7$ ou $1733,2$.

Le perchlorate de potasse a été découvert par le *comte de Stadion*. C'est un sel blanc, sous forme de petits cristaux brillants, qui sont des octaèdres à base carrée. En laissant refroidir très-lentement une dissolution saturée bouillante de ce sel, on obtient des cristaux un peu plus volumineux, dont on peut aisément déterminer la forme. Il est très-peu soluble à froid ; à + 15° il faut 65 parties d'eau pour en dissoudre 1 du sel. C'est pourquoi l'on peut facilement reconnaître un sel de potasse au moyen de l'acide perchlorique, parce qu'il se forme presque subitement un précipité blanc, grenu, de perchlorate. Il est absolument insoluble dans l'alcool.

Le perchlorate de potasse fuse sur les charbons, mais avec moins de vivacité que le chlorate, quoiqu'il contienne plus d'oxygène, parce qu'il se décompose moins facilement par la chaleur, qui cependant, quand elle est portée au rouge naissant, le décompose en chlorure de potassium et oxygène ; si on le mêle avec du bioxyde de manganèse, ou de l'oxyde de cuivre, il se décompose beaucoup plus facilement.

Lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, il ne se colore pas comme le chlorate de potasse, s'il est pur, parce qu'il ne se décompose pas comme l'acide chlorique ; il se produit seulement des vapeurs blanches, qui sont de l'acide perchlorique.

Lorsqu'on le mêle avec du soufre ou d'autres corps combustibles, il donne des poudres fulminantes, mais beaucoup moins énergiques que celles qui sont produites par le chlorate ; il est composé de :

Potasse.	34
Acide perchlorique. .	66
	100

On peut obtenir ce sel : 1° directement ; mais ce moyen n'est employé que pour séparer la potasse de la soude, et non réellement pour préparer ce sel. 2° En traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique : c'est de cette manière que le comte de Stadion l'a dé-

Digitized by Google

couvert. Ce procédé présenterait des dangers si l'on opérait sur des quantités un peu considérables, et si on laissait la température s'élever, parce qu'en même temps que l'acide perchlorique se forme, il se produit de l'acide hypochlorique qui se décompose à mesure qu'il prend naissance, et avec explosion :

$$3(KO,ClO^5)+2(SO^3,HO)=KO,ClO^7+2(KO,SO^3)+2HO+ClO^4.$$

On doit donc, pour éviter les accidents, faire l'opération dans un vase plongé dans un mélange d'eau et de glace. Ce procédé, en raison de cet inconvénient n'est plus pratiqué qu'accidentellement, lorsqu'on prépare l'acide hypochlorique.

3° On a vu que le chlorate de potasse, exposé à l'action de la chaleur, laissait d'abord dégager le tiers de son oxygène ; puis le dégagement s'arrête pour ne recommencer qu'à la condition d'élever beaucoup plus la température. M. Marignac, en étudiant les causes de ce phénomène, a vu qu'arrivé à ce point, le chlorate de potasse s'était décomposé en chlorure et perchlorate, de telle manière que de 100 parties de chlorate de potasse on peut obtenir 66 de perchlorate qui se trouve mêlé avec le chlorure.

Pour purifier ce sel, on pulvérise le résidu de l'opération, et on le traite par l'eau bouillante qui dissout les deux sels ; le perchlorate cristallise seul par le refroidissement ; mais, comme les cristaux sont imprégnés d'eau-mère qui contient le chlorure, on réitère les cristallisations dans l'eau distillée, jusqu'à ce que la dissolution de ce sel ne se trouble plus par le nitrate d'argent.

Ce procédé est le seul qui soit pratiqué maintenant.

Le perchlorate de potasse ne sert d'ailleurs que dans les laboratoires pour obtenir l'acide perchlorique.

CHLORITE DE POTASSE, KO,ClO^3 = 106,7 ou 1333, 2.

Le chlorite de potasse a été obtenu par M. Millon en ajoutant de la potasse en dissolution à de l'acide chloreux jusqu'à décoloration complète ; c'est un sel incolore : quand il est sec, il attire l'humidité de l'air, et se décompose alors facilement ; mais, si on le renferme dans un flacon sec, on peut le conserver. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose, dès que la température est arrivée à + 160°, en dégageant de l'oxygène ; il prend alors une couleur jaunâtre. On n'a pas encore examiné qu'elle est la nature du sel qui reste : ce

Digitized by Google

sel est sans importance, mais il montre que l'acide chloreux peut se combiner avec les bases sans se décomposer.

HYPOCHLORITE DE POTASSE, KO,ClO = 907 ou 1133,2.

On ne connaît ce sel qu'à l'état de dissolution; la chaleur le décompose facilement. Lorsqu'il est parfaitement neutre, il est sans action sur les matières colorantes, lorsque le mélange est à l'abri du contact de l'air; mais, dès que l'air intervient, l'acide carbonique qu'il contient se combine avec la potasse, et l'acide hypochloreux devenu libre les détruit alors. Ce sel répand une odeur qui rappelle celle du chlore.

On ne peut obtenir ce sel à l'état de pureté qu'en combinant directement de l'acide hypochloreux avec la potasse : dans ce cas, il est sans usage. Mais, pour les arts, on l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans des tourilles contenant une dissolution de potasse très-peu concentrée; il est connu, dans ce cas, sous le nom d'*eau de javelle*. C'est un mélange de 1 équivalent de chlorure de potassium et de 1 d'hypochlorite; la liqueur est incolore :

$$2\,KO + 2\,Cl = KCl + KO,ClO.$$

Si l'on fait passer un excès de chlore, la réaction est différente; elle se passe entre 4 équivalents de chlore et 3 de potasse en produisant 2 équivalents de chlorure et 1 de bihypochlorite : dans ce cas, la liqueur est colorée et agit, sans l'intervention de l'air, sur les matières colorantes :

$$3\,KO + 4\,Cl = 2\,KCl + KO,2ClO.$$

Si l'on chauffe ce liquide, un des 2 équivalents d'acide se dégage; et il reste de l'hypochlorite neutre. Si l'on continue à chauffer, il y a décomposition d'un autre ordre : il se forme du chlorate de potasse, qui cristallise par le refroidissement, et dans l'eau-mère il reste, avec le chlorure de potassium, un sel qui détone sur les charbons rouges, et qui est peut-être du chlorite de potasse.

L'hypochlorite pur contient :

Potasse.	52,02
Acide hypochloreux. . .	47,98
	100,00

L'eau de javelle est employée principalement pour le blanchiment du linge; on y remplace souvent la potasse par la soude, qui

Digitized by Google

est moins chère : mais, comme l'effet est le même, on ne peut considérer ce changement comme une fraude.

BROMATE DE POTASSE, KO,BrO^5 = 165,5 ou 2068,3.

Le bromate de potasse est un sel incolore, dont la cristallisation est très-variable. Il est probable que la différence remarquée dans les formes qu'il peut présenter dépend des températures diverses auxquelles ces cristaux sont obtenus. On l'a observé, en aiguilles fines, en écailles dont la forme est peu distincte, en tables hexagonales assez volumineuses, enfin en cubes. Les cristaux ne contiennent pas d'eau de combinaison; ils décrépitent vivement, lorsqu'ils se sont formés dans une liqueur parfaitement neutre. Ce sel est peu soluble à froid, à + 15°; 100 parties d'eau en dissolvent 6,58; il est beaucoup plus soluble à la température de l'ébullition.

Les cristaux fondent à la température de + 350°, et commencent à se décomposer : M. Rammelsberg a observé qu'alors il se présente un phénomène d'incandescence, et que l'oxygène se dégage avec violence, l'ignition se propageant dans toute la masse. Ce sel, abandonnant très-facilement son oxygène, produit avec les corps combustibles des mélanges détonants, mais moins énergiques que ceux qui sont formés par le chlorate.

Le bromate de potasse s'obtient en versant lentement du brome dans une dissolution concentrée de potasse; la réaction se passe comme avec le chlore; il se forme 1 équivalent de bromate et 5 de bromure. Le bromure, étant extrêmement soluble, reste en dissolution; le bromate se dépose en petits cristaux grenus, blancs, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation; il est composé de :

Potasse.	28,52
Acide bromique.	71,48
	100,00

IODATE DE POTASSE, KO,IO^5 = 212,5 ou 2668,3.

L'acide iodique peut produire, selon Sérullas et M. Millon, trois combinaisons avec la potasse, un iodate neutre, un biiodate et un triiodate.

L'iodate neutre est un sel incolore, qui ne forme jamais que de très-petits cristaux; il est inaltérable à l'air; il est peu soluble dans

Digitized by Google

l'eau à + 14°, 100 parties d'eau en dissolvant 7,44 ; il est tout à fait insoluble dans l'alcool. La chaleur le décompose, mais plus difficilement que le chlorate et le bromate ; l'oxygène se dégage, et en même temps un peu d'iode, ce qu'il est facile de reconnaître par les vapeurs violettes qui se produisent : il reste de l'iodure de potassium, qui est toujours un peu alcalin, par suite du dégagement d'une petite portion de l'iode.

Il produit aussi avec les corps combustibles des mélanges détonants par le choc, mais plus faiblement encore que le bromate.

On prépare cet iodate en ajoutant de l'iode à une dissolution de potasse ; la réaction est la même que pour le chlorate et le bromate ; il se forme 1 équivalent d'iodate et 5 d'iodure. On peut l'obtenir aussi en chauffant doucement un mélange de 1 équivalent de chlorate de potasse et 1 d'iodure de potassium, d'où il résulte du chlorure et de l'iodate :

$$KOClO^5 + KI = KO,IO^5 + KCl.$$

Cette action est le résultat nécessaire de la stabilité plus grande de l'acide iodique, et de l'affinité plus énergique de l'iode pour l'oxygène.

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'iodate neutre avec une quantité d'acide iodique égale à celle qui existe dans le sel neutre, on obtient, selon M. Millon, un biiodate qui par le refroidissement cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par un biseau et contenant 1 équivalent ou 2,31 pour 100 d'eau : la formule est donc, $KO,HO,2IO^5$. Il se combine facilement avec les autres iodates.

Si l'on traite, comme l'indique Sérullas, l'iodate de potasse par une quantité d'acide nitrique, chlorhydrique ou sulfurique capable de saturer les $\frac{1}{3}$ de la potasse, on obtient par le refroidissement des cristaux rhomboédriques transparents qui contiennent 1 équivalent ou 3,19 pour 100 d'eau.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux, ils perdent à + 170° 2,65 pour 100 de leur eau ; la $\frac{1}{3}$ restant ne se dégage qu'à + 240°. Ce sel est peu soluble à froid ; 100 parties d'eau en dissolvant 4 à + 15°.

L'iodate neutre est composé de :

Potasse.	22,21
Acide iodique. . .	77,79
	100,00

Digitized by Google

PERIODATE DE POTASSE, $KO, IO^7 = 228,5$ ou 2868,3.

Le periodate de potasse est un sel incolore, formant de petits cristaux très-peu solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur en oxygène et iodure. Si on fait chauffer sa dissolution avec une quantité de potasse égale à celle qu'il contient, on obtient un sel bibasique très-peu soluble, qui, en se décomposant par la chaleur, se transforme en oxyiodure de potassium $(KO)^2, IO^7 = KO, KI + O^8$. Le periodate neutre perd près de 28 pour 100 de son poids d'oxygène; l'iodure bibasique, seulement 23 environ pour 100.

MM. Magnus et Armermüller ont obtenu le periodate en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate rendue très-alcaline : il est composé de :

Potasse.	20,65
Acide périodique. . .	79,35
	100,00

SULFATE DE POTASSE, $KO,SO^3 = 87,2$ ou 1090.

Le sulfate de potasse est incolore; il cristallise tantôt en dodécaèdres, triangulaires isocèles, qui sont seulement translucides, anhydres et très-durs, tantôt en aiguilles qui sont transparentes, beaucoup moins dures et contiennent 1 équivalent d'eau; ces derniers cristaux se produisent principalement lorsque le sulfate provient de la décomposition du sulfite ou de l'hyposulfite. On obtient aussi quelquefois des cristaux prismatiques, mais anhydres, et terminés par une pyramide, quand on fait cristalliser le sulfate de potasse des cendres ou lorsqu'on purifie le salin. Ce sel fond à la chaleur rouge sans en éprouver d'altération; si on le dissout alors dans l'eau bouillante, et que l'on porte la dissolution dans un endroit obscur, on remarque que chaque rudiment de cristal qui se forme dégage de la lumière, exactement comme l'acide arsénieux, et probablement par la même cause, c'est-à-dire par le passage de l'état amorphe à l'état cristallin. M. H. Roze, à qui est due cette observation, a vu que la lumière était beaucoup plus vive lorsque le sulfate de potasse avait été fondu avec un peu moins de son poids de sulfate de soude. Les cristaux, bien qu'ils contiennent du sulfate de soude en quantité considérable, quoique variable, ont la forme du sulfate de potasse; et l'on ne peut parvenir que très-difficilement à séparer les deux sels par des cristallisations successives; ce qui rend très-

Digitized by Google

difficile la fabrication de la potasse artificielle, quand le sulfate de potasse dont on se sert pour cette opération contient du sulfate de soude, parce qu'alors la potasse obtenue contient de la soude que l'on ne peut pas plus facilement séparer, et qui nuit pour beaucoup, des usages de la potasse, comme la fabrication du cristal, du savon vert, de l'iodure de potassium, etc. Cependant, en concentrant la dissolution comme on le verra plus loin, cette séparation se fait presque complétement.

Les cristaux anhydres de sulfate de potasse décrépitent au feu; leur solubilité est proportionnelle à la température : aussi est-elle représentée graphiquement par une ligne droite, comme on peut le voir dans le tableau.

Gay-Lussac en a déterminé les proportions suivantes :

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	8,5	p. de sulfate de potasse.
»	à + 10°	»	10,2	»
»	à + 25	»	12,7	»
»	à + 50	»	16,8	»
»	à +100	»	25,3	»

C'est-à-dire que moyennement, pour 100 parties d'eau, la quantité de sulfate de potasse qui se dissout augmente de 0,165 par chaque degré de température en plus. Il est insoluble dans l'alcool. M. Liebig a observé qu'il est insoluble dans une dissolution de potasse caustique d'une densité de 1,35.

Les acides nitrique, chlorhydrique, etc., le décomposent partiellement, lorsqu'il est en dissolution; ils s'emparent d'une partie de sa base : il se produit en même temps du bisulfate de potasse, les acides nitrique et phosphorique produisent non-seulement du nitrate, et du phosphate de potasse, mais encore selon M. Jacquelain, des composés cristallisables qui ont pour compsition KO, HO; SO^3, NO^5 et KO, 3 HO; SO^3 PO^5, qui se décomposent lorsqu'on les traite par l'eau ou l'alcool.

Le sulfate de potasse existe dans l'eau de la mer en petite quantité : les plantes marines en absorbent de grandes quantités, et la plus grande partie de celui qu'on trouve maintenant en France dans le commerce est retiré des cendres des varecks, et de la purification des potasses des divers pays. On en produit encore un peu dans la fabrication de l'acide nitrique, quoique beaucoup moins qu'autrefois, depuis que pour cette opération on a remplacé le nitrate de potasse par le nitrate de soude.

Digitized by Google

Les usages du sulfate de potasse consistent dans la fabrication de la potasse, et dans celle de l'alun potassique, que l'on fabrique maintenant en très-petite quantité : 1° parce que l'on remplace le sulfate de potasse par celui d'ammoniaque ; 2° parce que pour beaucoup d'usages on lui préfère le sulfate d'alumine. La fabrication du nitre en consomme des quantités assez considérables ; celle de la potasse artificielle en absorbe des quantités beaucoup plus grandes. La médecine enfin en fait quelquefois usage, principalement comme léger purgatif, et comme fondant à la dose de 1 à 3 grammes : on le nomme *sel fébrifique de Sylvius*.

Le sulfate de potasse n'est jamais préparé directement ; il provient toujours des sources qui ont été citées plus haut. Il est composé de :

Potasse.	54
Acide sulfurique. . .	46
	100

BISULFATE DE POTASSE $KO, HO, 2\,SO^3 = 136,2$ ou $1702,5$.

Le bisulfate de potasse a une saveur et une réaction très-acides ; il est très-soluble dans l'eau ; car à la température ordinaire elle en dissout la moitié de son poids, et beaucoup plus à la température de l'ébullition : par le refroidissement, la dissolution saturée bouillante produit des cristaux prismatiques et efflorescents ; mais dans quelques circonstances il affecte une forme incompatible avec celle de ce prisme, qui est oblique ; c'est donc un corps dimorphe. Chauffé au rouge naissant, il fond facilement ; et, si l'on élève davantage la température, il perd la moitié de son acide ; il ne reste que du sulfate neutre. Par cette décomposition, l'équivalent d'acide sulfurique éliminé est décomposé, en partie, en acide sulfureux et oxygène : cette propriété est utilisée quelquefois pour des réactions qui doivent s'opérer par des températures supérieures à celle où l'acide sulfurique entre en ébullition ; il agit alors comme un oxidant énergique.

On a obtenu d'autres combinaisons du sulfate de potasse avec l'acide sulfurique ; MM. Philips et Jacquelain ont trouvé la combinaison $2\,(KO, SO^3) + SO^3\,HO$, et M. Mitscherlich $4\,(KO, SO^3) + SO^3HO$. Ces deux produits se décomposent par l'eau en sulfate neutre et bisulfate.

$$2\,(KO, SO^3) + SO^3\,HO = KOSO^3 + KO, HO, 2SO^3$$

et $$4\,KO, SO^3 + SO^3\,HO = 3\,(KOSO^3) + KO, HO, 2\,SO^3.$$

Digitized by Google

Pour le préparer on ajoute un léger excès d'acide sulfurique au sulfate neutre en poudre dans un creuset de platine : on chauffe au rouge naissant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides; puis on le dissout, si on veut le faire cristalliser. Il est quelquefois employé à la place de l'acide tartrique pour préparer les boissons alcalines mousseuses au moyen du bicarbonate de soude : il est composé de :

Potasse.	34,61
Eau.	6,62
Acide sulfurique. . . .	58,77
	100,00

SULFITE DE POTASSE, KO,SO^2 = 79,2 ou 990.

Le sulfite de potasse cristallise en octaèdres à base rhomboïdale, quand il est neutre : il contient alors 2 équivalents d'eau. Ces cristaux sont déliquescents, ont une saveur amère, une réaction alcaline; l'eau à froid en dissout le tiers de son poids; l'alcool le précipite de cette dissolution. Par une chaleur un peu élevée, on évapore l'eau, et en même temps une partie de l'acide sulfureux. La dissolution de ce sel, exposée à l'air, en absorbe l'oxygène, qui le change en sulfate neutre.

Pour préparer ce sel, on partage en deux parties égales une dissolution de potasse ou de carbonate de cette base : on fait passer à travers l'une d'elles un courant de gaz acide sulfureux, jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé; on ajoute alors l'autre portion mise en réserve, et l'on évapore pour faire cristalliser. Il est sans usage; on lui préfère le sulfite de soude, qui agit de même, et est d'un prix moins élevé. Il est composé de :

Potasse.	59,56
Acide sulfureux.	40,44
	100,00

BISULFITE DE POTASSE, $KO,2SO^2$ = 111,2 ou 1390.

Le bisulfite de potasse cristallise en rhomboèdres ou en prismes rhomboïdaux. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa dissolution aqueuse, il ne se précipite pas, mais il cristallise en aiguilles. On peut l'obtenir anhydre ou hydraté. Quand on veut l'avoir anhydre, il faut faire

Digitized by Google

passer un excès d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée de potasse : il se dépose sous forme de petits grains très-durs ; il est alors lentement soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, aussi peut-on le laver avec ce liquide pour entraîner l'eau-mère qui a une teinte verdâtre, il est alors inaltérable à l'air, tandis que les cristaux hydratés et la dissolution absorbent l'oxygène, le sel se transforme en bisulfate qui a une forte réaction acide, tandis que le bisulfite est sans action sur les réactifs colorés.

Lorsqu'on chauffe au rouge le bisulfite anhydre à l'air sec, il perd la moitié de son acide sulfureux, qui se décompose en partie en oxygène et en soufre ; le sel qui reste est du sulfate neutre. Il est composé de :

Potasse.	42,27
Acide sulfureux.	57,73
	100,00

HYPOSULFATE DE POTASSE, $KO,S^2O^5 = 109,2$ ou 1490.

L'hyposulfate de potasse est un sel incolore cristallisable ; ses cristaux sont anhydres, d'une saveur amère, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid : 100 parties de ce liquide en dissolvent 6,06 à + 15° et 63,2 à + 100°.

On l'obtient en décomposant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de potasse : il se forme du sulfate de baryte insoluble et de l'hyposulfate de potasse que l'on sépare en filtrant :

$$BaO, S^2O^5 + KO, SO^3 = BaO,SO^3 + KO,S^2O^5.$$

On emploie toujours un excès de sulfate de potasse, pour être certain de précipiter toute la baryte : ce sel, étant beaucoup moins soluble que l'hyposulfate, cristallise avant lui, ce qui permet de le séparer ; il est sans usage, et est composé de :

Potasse.	29,58
Acide hyposulfurique. . .	60,42
	100,00

HYPOSULFITE DE POTASSE, $KO,S^2O^2 = 95,1$ ou 1190.

L'hyposulfite (*dithionite*) de potasse forme des cristaux incolores, volumineux, et qui, d'après M. *Rammelsberg*, contiennent $\frac{1}{2}$ d'équiva-

Digitized by Google

lent d'eau de cristallisation ; ils en perdent une partie dans l'air sec, et ne peuvent abandonner le reste que par une température de + 200°. Ce sel est déliquescent, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; la chaleur rouge le décompose en sulfate et sulfure. Ce sel jouit des mêmes propriétés que l'hyposulfite de soude, et s'obtient de la même manière. Le procédé sera décrit à ce dernier sel, qui est le seul dont on fasse usage. L'hyposulfite de potasse est composé de :

Potasse.	49,58
Acide hyposulfureux.	50,42
	100,00

SÉLÉNIATE DE POTASSE.

La potasse forme avec l'acide sélénique deux combinaisons qui correspondent exactement aux deux sulfates avec lesquels ils sont isomères : on a donc KO, SeO^3 et $KO, 2\ SeO^3$.

SÉLÉNITE DE POTASSE.

La potasse produit trois combinaisons avec l'acide sélénieux : le sélénite neutre KO,SeO^2, le bisélénite $KO, 2\ SeO^2$, et le quadrisélénite $KO, 4\ SeO^2$: les deux premiers seulement sont susceptibles de cristalliser, mais très-difficilement : ils sont excessivement solubles dans l'eau.

TELLURATE DE POTASSE.

On en connaît trois : le tellurate neutre KO,TeO^3 ; le bitellurate $KO, 2\ TeO^3$, et un quadritellurate $KO, 4\ TeO^3$. Ils sont très-solubles dans l'eau, et n'offrent aucune importance.

TELLURITES DE POTASSE.

La potasse s'unit à l'acide tellureux dans les mêmes rapports qu'avec l'acide sélénieux ; on a donc KO,TeO^2 ; $KO\ 2TeO^2$; $KO,4TeO^2$. Ces trois sels cristallisent confusément ; ils sont très-solubles dans l'eau : il faut réduire les dissolutions à consistance sirupeuse pour les faire cristalliser.

Les séléniates, sélénites, tellurates et tellurites sont tous inso-

Digitized by Google

lubles dans l'alcool, et sans usages; ils n'offrent d'intérêt que parce que l'on obtient souvent le sélénium et le tellure en transformant leurs minerais en sels potassiques.

CARBONATE DE POTASSE, KO,CO^2 = 62,2 ou 865.

Ce sel constitue la potasse du commerce; on le nommait jadis *alcali végétal, sel de tartre*. Celui du commerce n'est jamais pur; il est très-déliquescent, et soluble presqu'en toutes proportions dans l'eau; aussi ne cristallise-t-il que très-difficilement en tables ou en octraèdres tronqués à base rhomboïdale, qui contiennent 2 équivalents d'eau, qu'on peut leur faire perdre par la calcination au rouge; il fond sans se décomposer.

Selon M. *Poggiale*,

100 parties d'eau	dissolvant	83,12	parties de ce sel	anhydre à 0°
»	»	94,06	»	» à + 20°
»	»	112,90	»	» à + 50°
»	»	134,25	»	» à + 80°
»	»	153,56	»	» à + 100°
»	»	205,11	»	» à + 135°

Cette dernière température est celle de l'ébullition de la dissolution saturée. Le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool. L'eau le décompose; à la chaleur rouge, l'acide carbonique se dégage, il reste de l'hydrate de potasse. Le carbone le décompose dans les mêmes circonstances : l'acide carbonique est décomposé; il se change en oxyde de carbone qui se dégage, et le potassium réduit distille : c'est le procédé de Brunner.

Il est très-difficile d'obtenir le carbonate de potasse pur des potasses du commerce, qui contiennent du chlorure de potassium, du sulfate, du silicate, de l'aluminate de potasse, etc.

Le procédé auquel on a recours le plus souvent pour le préparer consiste à brûler le bitartrate de potasse, ou crème de tartre, dans une petite chaudière de fonte qui est préalablement portée au rouge : on calcine jusqu'à ce que l'acide tartrique soit entièrement brûlé; on dissout ensuite dans l'eau, et on laisse quelques jours la dissolution exposée à l'air; pendant ce temps il se dépose sur les parois du vase du carbonate de chaux provenant du tartrate de chaux que contient presque toujours la crème de tartre.

Quelquefois on mêle la crème de tartre avec du nitrate de po-

Digitized by Google

tasse pur, pour opérer plus facilement la calcination : si l'on met parties égales des deux sels, le résidu est blanc, et on l'emploie dans cet état comme fondant simple; si l'on n'ajoute que moitié de son poids de nitre, et que l'on maintienne à l'abri de l'air, une partie notable du carbone de l'acide tartrique n'est pas brûlé, et le résidu, qui est noir, est désigné sous le nom de *flux noir*, par opposition au premier, que l'on nomme *flux blanc*. Le flux noir est souvent employé comme fondant réducteur dans les essais de minerais métalliques par la voie sèche. Lorsqu'on n'a pas de nitre pur à sa disposition, on peut obtenir le flux noir en calcinant à vase clos la crème de tartre seule.

Le moyen le plus certain d'obtenir du carbonate pur consiste à décomposer par la chaleur rouge le bicarbonate de potasse, qui, étant beaucoup moins soluble que le carbonate neutre, peut cristalliser facilement; ce qui permet de le purifier parfaitement.

Ce carbonate pur est important seulement pour les laboratoires; le carbonate impur ou potasse du commerce est, au contraire, d'une très-grande utilité dans les arts par ses nombreuses applications.

La potasse a été retirée exclusivement pendant longtemps des cendres des végétaux terrestres. La préparation en est facile; dans de grandes fosses, dont le sol et les parois sont bien battus, on entasse les végétaux que l'on veut y brûler, et l'on fait en sorte que la combustion ne soit pas très-active, non-seulement parce qu'une partie des cendres pourrait être entraînée par le courant d'air excité par cette combustion, mais encore parce qu'une partie des cendres trop fortement échauffée se fritterait et ne se lessiverait pas facilement. On ne peut éviter tout à fait ces inconvénients. C'est pourquoi l'on a observé qu'elles se lessivaient beaucoup plus facilement lorsqu'on les laissait un certain temps exposées sous des hangars à l'action de l'air, dont l'acide carbonique réagit peu à peu sur les portions frittées qui peuvent alors être attaquées facilement par l'eau, quand on les soumet au lessivage.

Le lessivage se fait d'ailleurs d'après le même principe méthodique que celui qui a été indiqué pour celui des matériaux salpêtrés; lorsque les lessives marquent 15 à 16 degrés au pèse-sel, on les évapore dans de grandes chaudières en tôle, jusqu'à ce qu'elles marquent environ 30° du pèse-sel; on achève alors l'évaporation jusqu'à siccité dans des chaudières de fonte plus petites : la masse que l'on obtient, nommée *salin*, est une potasse impure, contenant en outre des sels qui ont été cités, de l'*ulmate* de potasse, sel

Digitized by Google

dont l'acide, très-riche en carbone, est noir ainsi que ses combinaisons alcalines.

Pour transformer ce salin en potasse, on le chauffe sur la sole A d'un four à réverbère qui a 2 foyers latéraux B et C (*fig.* 150), qui ne pénètrent que jusqu'aux $\frac{2}{3}$ de la profondeur du four : c'est seulement à ce point que les flammes peuvent arriver sous la voûte du four pour sortir en avant et monter dans la cheminée D, placée au-dessus et en avant de l'ouverture du four. Le combustible que l'on emploie est du menu bois. Les cendriers s'élèvent en pente, depuis leur ouverture jusqu'au bord des grilles, pour faciliter l'arrivée de l'air sous la voute.

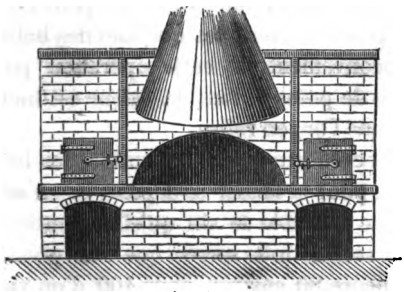


Fig. 150.

Pour opérer la transformation du salin en potasse, on commence par chauffer le four jusqu'à ce qu'il soit porté au rouge : on charge alors 1200 kilos de salin que l'on étale également sur la sole, le salin se dessèche sans fondre, s'il ne contient pas trop d'eau, ce qu'il est bon d'éviter, parce qu'en fondant, le salin s'attache à la sole, qui est promptement corrodée lorsqu'elle est en briques; on remédie en partie à cet inconvénient en recouvrant la sole d'une plaque de fonte qui en occupe toute la surface. La masse devient plus dure à la surface par la calcination, et forme une croûte qu'il faut rompre, repousser au fond et ramener en avant pour que les portions de salin qui sont en dessous subissent l'action de l'air que l'on fait intervenir afin de brûler complétement l'acide ulmique. Au commencement de l'opération, la matière décrépite pendant un certain temps, à cause de la présence du chlorure de potassium. On ajoute quelquefois un peu de poussier de charbon au salin pour carbonater les portions de potasse caustique qu'il renferme souvent. L'acide ulmique, en brûlant, produit une petite flamme qui apparaît au bout d'une heure environ.

Les chlorures, lorsqu'ils sont très-abondants, fondent et forment des espèces de noyaux; et, comme l'air ne peut pénétrer dans leur intérieur, le salin qui s'y trouve mêlé, ne perdant pas son acide ulmique, reste coloré, tandis que la masse est sensiblement blanche, et constitue ainsi la potasse brute.

Digitized by Google

On trouve aussi dans le commerce une potasse connue sous le nom de *cendres gravelées;* elle provient de l'incinération des lies de vin, qui contiennent une quantité considérable de crème de tartre : l'incinération de ces lies répand une odeur infecte, et ne peut être exécutée sur des quantités un peu considérables que loin des habitations; c'est là le moindre inconvénient de cette opération par laquelle on détruit le bitartrate de potasse dont la valeur est bien supérieure à celle de la potasse que l'on en retire.

Pour faire cette opération, on commence par rassembler les lies liquides dans de grands cuviers, pour la laisser se déposer et en séparer par soutirage, autant que possible le vin qu'elles contiennent; puis on les met dans des sacs de toile serrée que l'on presse fortement; on en retire alors encore 80 environ pour 100 d'un vin trouble. La lie solide forme des tourteaux que l'on retire des sacs sans les briser, pour les faire sécher à l'air avant de les brûler : ces pains pèsent 3 kilogr.; on en retire près de 17 pour 100 de cendres gravelées, contenant 50 pour 100 de potasse de très-bonne qualité.

Maintenant on retire des quantités considérables de potasse, en France et en Allemagne, des vinasses de la distillation des betteraves que l'on évapore et calcine.

L'Amérique du Nord, la Russie, produisent la plus grande partie des potasses provenant de la combustion directe des végétaux; la Prusse, la Toscane, les Vosges, viennent après.

Enfin, maintenant on prépare en grande partie des potasses au moyen du sulfate, par le procédé employé pour la soude artificielle, lequel sera décrit plus loin. Ce sulfate de potasse provient principalement du lessivage des cendres de vareck : le sel que l'on retire ainsi contient moyennement, d'après les analyses multipliées de Gay-Lussac, 20 pour 100 environ de sulfate de potasse. Enfin on prépare aussi de la potasse artificielle au moyen du sulfate double de potasse et de magnésie que l'on retire des eaux mères des marais salants, traitées par les procédés de M. Balard. Il est probable que le développement de ces industries ne tardera pas à chasser du commerce de France les potasses étrangères.

Les potasses obtenues par ces procédés sont plus ou moins impures. Comme c'est le carbonate de potasse seul qui a une valeur réelle pour la plupart des usages auxquels l'industrie l'emploie, on lui fait ordinairement subir une purification, dans le but d'en retirer le sulfate et le chlorure sans valeur, tant qu'ils sont mêlés

Digitized by Google

à la potasse, et que l'on vend, au contraire, de 30 à 35 francs les 100 kilos, quand on les a retirés.

Les diverses espèces de végétaux ne donnent pas de potasse de la même pureté. M. Berthier a vérifié que les cendres de bouleau donnaient une potasse plus pure que celles du pin. On aura lieu de citer à la *Chimie organique* la composition des cendres d'un grand nombre de végétaux. Le carbonate de potasse est composé de

Potasse	75,88
Acide carbonique	24,12
	100,00

BICARBONATE DE POTASSE, KO, 2 CO^2 = 91, 2 ou 1140.

Le carbonate de potasse peut absorber autant d'acide carbonique qu'il en contient, et devient ainsi un bicarbonate pouvant cristalliser en prismes rhomboïdaux qui contiennent un seul équivalent ou 9 pour 100 d'eau : ce sel a une saveur alcaline, et agit facilement sur les réactifs colorés ; il est très-soluble dans l'eau, et plus à chaud qu'à froid. On ne doit pas chauffer sa dissolution beaucoup au delà de + 60°, parce qu'alors il abandonne une partie de son acide et se change en sesquicarbonate, 2 KO, 3CO^2. M. Poggiale a déterminé sa solubilité aux diverses températures jusqu'à + 70°.

100	parties d'eau à	0°	en dissolvent	19,61
»	»	à + 10°	»	23,23
»	»	à + 20	»	26,91
»	»	à + 50	»	37,92
»	»	à + 60	»	41,35
»	»	à + 70	»	45,24

Lorsqu'on chauffe les cristaux, ils perdent leur eau et la moitié de l'acide carbonique ; il reste du carbonate neutre, si l'on chauffe un peu fortement.

PRÉPARATION.

On prépare le bicarbonate de potasse en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers une dissolution de carbonate neutre dans quatre fois son poids d'eau ; au bout d'un certain temps la liqueur se trouble, parce que la potasse abandonne de l'acide silicique et de l'alumine qui s'y trouvent souvent ; on filtre la liqueur, pour continuer le passage de l'acide carbonique jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé : pendant ce temps, le bicarbonate cristallise à mesure qu'il

Digitized by Google

se produit ; on le laisse déposer ; on décante l'eau-mère, qui peut être soumise à l'évaporation par une chaleur très-modérée et qui ne doit pas dépasser + 50° : l'on obtient ainsi une nouvelle cristallisation. Les cristaux réunis sont lavés avec un peu d'eau distillée froide, puis essorés et séchés; ainsi obtenus, ils sont peu réguliers; mais, en abandonnant l'eau-mère à l'évaporation spontanée dans un air sec, on peut s'en procurer d'assez volumineux et bien caractérisés.

Pour l'obtenir en grand, on utilise l'acide carbonique qui se dégage des fermentations alcooliques ou des appareils à eaux gazeuses, quand on finit une opération. On place alors la dissolution de carbonate neutre dans des vases plats que l'on superpose à distance, soit dans une boîte de bois bien close, soit dans une grande fontaine de grès.

M. Woehler a conseillé de placer le flux noir bien calciné, que l'on humecte légèrement dans des vases plongés dans l'eau froide. L'acide carbonique que l'on fait arriver est absorbé si rapidement par la matière, qui est poreuse, que la température s'élève considérablement; si l'on ne refroidissait par le vase, le bicarbonate produit pourrait se décomposer. Le bicarbonate de potasse ne sert, dans les arts, que pour la préparation du bain de dorure au trempé; dans les laboratoires, on l'emploie comme réactif, et en médecine pour le traitement de la gravelle. Il est composé de :

Potasse.	51,7
Acide carbonique.	48,3
	100,0

SESQUICARBONATE DE POTASSE, 2 KO, 3 CO^2 = 160,4 ou 2005.

On peut considérer ce sel comme un mélange de carbonate neutre et de bicarbonate à équivalents égaux ; aussi peut-on l'obtenir en traitant 1 équivalent de bicarbonate par 1 de carbonate neutre en dissolution et chauffé à + 60° : c'est même le seul moyen de l'avoir pur. En effet, lorsqu'on fait bouillir une dissolution de bicarbonate, M. H. Rose a vu que l'acide carbonique ne cessait pas de se dégager à un moment déterminé; qu'il continuait, au contraire, de se dégager jusqu'à ce que tout fût réduit à l'état de carbonate neutre; de telle sorte que, par ce procédé, on n'a jamais que des mélanges très-variables de carbonate neutre et de bicarbonate. Il est très-possible que les deux sels s'unissent en diverses proportions. Le sesquicarbonate est cristallisable; la solubilité du véri-

Digitized by Google

table sesquicarbonate n'a pas été déterminée : on l'emploie quelquefois comme bicarbonate en médecine.

ESSAI DES POTASSES ET DES SOUDES. ALCALIMÉTRIE.

Ces trois carbonates se trouvent quelquefois réunis dans les potasses du commerce, qui contiennent aussi souvent de la potasse caustique mêlée aux sels étrangers. La valeur de ces potasses dépendant de la quantité réelle de carbonate de potasse pur qu'elles contiennent, il est nécessaire de déterminer dans le commerce quelle est cette quantité. Descroizilles imagina une méthode prompte, facile et exacte. Gay-Lussac a modifié ce procédé sans en changer le principe et le fond, mais les résultats sont plus exacts, et l'opération plus facile. Descroizilles faisait son essai avec de l'acide sulfurique étendu d'eau en quantité convenable pour qu'une mesure de 100 demi-centimètres cubes en contînt une quantité nécessaire pour saturer exactement 5 grammes de potasse sèche et pure. Gay Lussac fait l'acide qui sert au titrage de manière à ce que les 100 demi centimètres cubes saturent $4^{gr}816$ de potasse anhydre et pure ; on obtient cet acide en mettant 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté et pur avec une quantité d'eau convenable pour compléter les 100 demi centimètres cubes, on en fait au moins 1 litre à la fois. Les nombres de Gay-Lussac sont calculés d'après les équivalents, comme le montre la proportion suivante, $SO^3, HO = 49 : KO = 47,2 :: 5 : x = 4,816$. Il est évident, d'après cela, que si la potasse était pure et anhydre, il faudrait pour la neutraliser complétement employer les 5 grammes d'acide sulfurique qui, mêlés avec l'eau, occupent les 100 demi-centimètres cubes; mais si la potasse contient de l'eau, ou de l'acide carbonique, ou d'autres sels de potasse, il faudra employer moins d'acide pour neutraliser ce poids de potasse, puisque la proportion sera d'autant plus faible qu'elle sera mêlée avec une plus grande quantité de corps étrangers. Si elle contenait, par exemple, moitié de son poids de corps étrangers, il n'y aurait donc que moitié des $4^{gr}816$ de potasse à neutraliser, et par suite, pour arriver à ce point, on n'aurait à employer que moitié de l'acide, c'est-à-dire 50 demi-centimètres cubes : le nombre de demi-centimètres cubes employés pour saturer une potasse est donc exactement proportionnel à la quantité de potasse réelle en poids contenue dans une potasse quelconque, et donne ainsi le *titre pondéral*, lequel diffère du titre alcalimétrique du procédé de Descroi-

Digitized by Google

zilles, qui, pour la potasse comme pour la soude, prenait 5 grammes de matière : c'est ce dernier titre que le commerce demande, quoiqu'il ne donne pas une idée aussi précise de la contenance de la potasse. Gay-Lussac, dans son instruction pour l'alcalimétrie, a introduit une table comparative des degrés pondéraux et alcalimétriques de la potasse ; mais, à défaut de cette table, on peut par une simple proportion transformer les degrés pondéraux en degrés alcalimétriques, et réciproquement. Si l'on veut transformer les degrés pondéraux, on fait la proportion :

$$4{,}816 : 5 :: n^0 : x.$$

Si, au contraire, ce sont les degrés alcalimétriques que l'on veut transformer en degrés pondéraux, on renverse les deux termes du premier rapport.

L'essai des soudes se fait exactement de la même manière et avec 5 grammes pour l'essai alcalimétrique, mais avec $3^{gr},183$ seulement de matière pour l'essai pondéral, l'équivalent de la soude étant 31, au lieu de 47,2. Pour passer du titre pondéral d'une soude à son titre alcalimétrique, la proportion sera donc $3{,}183 : 5 :: n^0 : x$.

Le titre alcalimétrique de Descroisilles indiquait, par la manière dont on l'obtenait, la quantité d'acide sulfurique monohydraté qui était nécessaire pour saturer complétement une potasse ou une soude. Ce procédé donne encore le moyen de préparer des dissolutions alcalines acidimétriques : s'il a des inconvénients, il a ses avantages, puisqu'il indique aussi nécessairement les quantités proportionnelles de potasse ou de soude qu'il faut prendre pour remplacer dans une opération une des deux bases par l'autre.

Voici le procédé tel que Gay-Lussac l'a décrit dans son travail. On prépare d'avance une certaine quantité d'acide mêlé à l'eau distillée dans des proportions qui ont été indiquées plus haut, et que l'on nomme *acide normal*. On pèse exactement 100 grammes d'acide sulfurique pur et strictement monohydraté ; d'une autre part, on met dans un ballon à fond plat A (*fig.* 151) de l'eau distillée jusqu'à environ moitié de sa capacité, et l'on y verse peu à peu l'acide, en ayant soin d'agiter constamment ; puis on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée le vase qui contenait l'acide : ces eaux de lavage sont versées dans le ballon, que l'on remplit ensuite d'eau distillée jusqu'au niveau du trait B qui correspond au volume de 1 litre ; on agite la liqueur, pour opérer

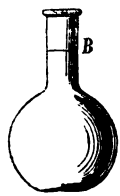


Fig. 151.

Digitized by Google

un mélange intime : on laisse refroidir le liquide qui s'est échauffé par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau ; et, quand la température est arrivée à $+15^0$, on complète, au moyen d'une pipette, le volume qui a diminué par le refroidissement. Pour que le volume soit exact, il faut que le bas de la courbe formée par le niveau du liquide soit sur le trait B.

L'acide normal que l'on emploie pour les essais est mis dans une burette graduée de telle sorte que 100 de ses divisions représentent les 5 grammes d'acide sulfurique. La burette est un tube d'environ 2 centimètres de diamètre (*fig.* 152), fermé à sa partie inférieure, à laquelle est soudé un tube de petit diamètre qui est relevé le long des parois de l'éprouvette et recourbé en bec légèrement effilé. Chaque division de l'échelle, dont le zéro est en haut, représente 1 demi-centimètre cube, qui ne sont numérotés que de 10 en 10, de telle sorte que le chiffre 1 en comprend 10, le chiffre 2, 20, et ainsi de suite. On doit vérifier combien il faut de gouttes sortant par le bec pour faire la capacité d'une division ; ces gouttes étant sensiblement égales, il en faut 10 pour faire un demi-centimètre cube ; par le nombre de gouttes employées, on aura autant de dixièmes de centimètre cube.

Fig. 152.

Pour procéder à l'essai d'une potasse, on en prend dans différents points d'une tonne, au moyen d'une sonde : on mêle bien le tout, sur lequel on prélève la quantité nécessaire pour faire l'essai ; comme il est avantageux de pouvoir le répéter au moins une fois, pour être plus certain du résultat, on n'en pèse pas $4^{gr},816$, mais $48^{gr},16$, c'est-à-dire 10 fois autant que l'on dissout de l'eau distillée dans une éprouvette à pied A (*fig.* 153), pouvant contenir un demi-litre jusqu'au trait B, le bas de la courbe du liquide coïncidant avec ce trait. Lorsque la dissolution est opérée, on complète le volume de $\frac{1}{2}$ litre ; et, pour rendre la dissolution homogène, on l'agite avec la baguette de verre C. Il arrive quelquefois qu'une potasse contient des matières insolubles en quantité trop considérable pour ne pas causer des erreurs : on doit opérer la dissolution à part, pour la filtrer dans l'éprouvette ; on lave ensuite le filtre jusqu'à ce que l'on soit arrivé au trait B. Cette dissolution contenant dix fois les $4^{gr},816$ de potasse, on n'en doit prendre que le dixième, ou 50 centimètres cubes, au moyen d'une

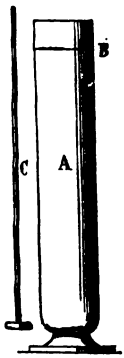


Fig. 153.

Digitized by Google

pipette A (*fig.* 154), qui, remplie jusqu'au trait B, marqué sur sa tige, contient exactement ces 50 centimètres cubes. On plonge cette pipette dans la dissolution, on aspire pour faire monter le liquide au-dessus du trait B; on bouche alors la partie supérieure C avec l'index très-légèrement humecté, pour laisser écouler le liquide au point où le niveau inférieur de la courbe se trouve sur le trait.

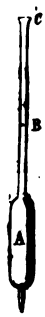


Fig. 154.

On fait alors couler le liquide dans un vase de verre A (*fig.* 155); on y ajoute une quantité de teinture de tournesol suffisante pour lui donner une teinte bleue très-sensible, et l'on place ce vase sur une feuille de papier blanc qui fait mieux apercevoir la teinte.

Fig. 155.

On remplit alors la burette d'acide normal jusqu'au zéro : on met un peu de suif ou de cire au-dessous du bec, pour empêcher la goutte d'adhérer au dehors, et l'on verse l'acide lentement, en imprimant un mouvement giratoire au vase qui contient la dissolution, pour faciliter la réaction; pendant un certain temps il ne se dégage pas d'acide carbonique, parce que le carbonate non décomposé l'absorbe pour se changer en bicarbonate; mais, dès qu'un peu plus de la moitié du carbonate est décomposé, le gaz se dégage et donne à la teinture de tournesol une *teinte vineuse* : il faut alors ajouter l'acide avec précaution. Enfin, quand on ne voit plus de dégagement très-sensible, on ne doit plus ajouter d'acide que par gouttes; et, après chaque addition nouvelle, prendre un peu de la liqueur au bout d'une baguette de verre effilée, pour tracer un trait sur une bande de papier de tournesol. Lorsqu'on aura dépassé le point de saturation, le trait rouge produit sur la bande de papier persistera, et la liqueur sera passée à la nuance *pelure d'oignon*. On agite de nouveau la liqueur, on ajoute deux gouttes de l'acide normal, et l'on voit sur la burette graduée le nombre de divisions ou de centièmes d'acide normal qui ont été nécessaires pour arriver à ce point. Ce nombre représente le titre pondéral de la potasse, en en retranchant autant de quarts de centième que l'on aura de traits rouges persistants sur le papier bleu, parce que le sulfate de potasse qui est produit retarde la réaction de l'acide en excès sur le papier.

Le premier essai que l'on fait ainsi est souvent un peu erroné, parce que l'on dépasse le point de saturation. Comme la quantité de dissolution est assez considérable pour faire dix fois l'essai, on le recommence en se guidant sur le premier titre trouvé, pour agir avec pré-

Digitized by Google

caution et arrêter l'affusion de l'acide au moment voulu pour la neutralisation.

La potasse du commerce contient souvent une petite quantité de soude naturellement, et souvent aussi frauduleusement, parce que : 1° la soude a moins de valeur; 2° son équivalent pesant moins, la soude, à poids égal avec la potasse, donnera un titre plus élevé. Nous indiquerons, en parlant de la soude, les divers moyens que l'on peut employer pour déterminer le rapport dans lequel les deux bases sont mélangées.

Si l'on doit déterminer les quantités d'eau, de chlorure de potassium et de sulfate de potasse que le carbonate contient, on calcine dans un creuset de platine 10 grammes de sel jusqu'au rouge sombre pendant quelques minutes : la perte en poids représente l'eau qui y est contenue, à moins qu'il ne s'y trouve du bicarbonate, ce qui n'arrive presque jamais pour les potasses du commerce qui ont subi une chaleur par laquelle le bicarbonate aurait été décomposé. On dissout le résidu de la calcination dans l'eau distillée, on filtre dans l'éprouvette à pied qui contient le demi-litre jusqu'au trait, et l'on complète ce demi-litre, puis, après avoir agité pour rendre la liqueur homogène, on en prend le dixième avec la pipette qui contient 50 centimètres cubes et qui représente 1 gramme de la potasse non calcinée : on fait couler le contenu de la pipette dans un verre lavé à l'eau distillée; on y ajoute de l'acide nitrique pur, pour décomposer le carbonate et même rendre la liqueur sensiblement acide; on agite avec une baguette de verre, pour hâter la décomposition du carbonate, et, lorsqu'elle est parfaitement achevée, on ajoute du nitrate d'argent. Si la potasse contient du chlorure de potassium, il se forme immédiatement un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent tout à fait insoluble dans l'eau : on agite avec la baguette de verre, ce qui facilite la séparation du précipité; et, quand la dissolution est éclaircie, on ajoute un peu de nitrate d'argent, pour voir si la liqueur se trouble encore; et l'on doit en mettre un excès, pour être certain d'avoir entraîné tout le chlore. Le chlorure d'argent est alors jeté sur un filtre taré au moyen de la rognure du filtre qui présente la même hygrométricité; on lave parfaitement le précipité sur le filtre, qui, après avoir été séché à l'étuve en même temps que sa tare, jusqu'à ce que le poids ne varie plus, donne le poids du chlorure d'argent que nous représenterons par P; d'où l'on conclut par les équivalents le poids du chlorure de potassium, au moyen de la proportion suivante :

Digitized by Google

$AgCl = 143,5 : KCl = 74,7 :: P : x$ de chlorure de potassium.

Pour déterminer la quantité de sulfate de potasse, on opère de même, en remplaçant l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique et le nitrate d'argent par le chlorure de barium ; ce qui donne, par la même raison, du sulfate de baryte insoluble, dont la filtration demande quelques précautions particulières, parce que sans elles il passe facilement à travers les filtres. La liqueur doit être sensiblement acide : il faut attendre un peu de temps avant de filtrer, pour que le chlorure de barium prenne de la cohésion ; il est bon même de faire bouillir pendant quelque temps la liqueur : on doit, en outre, arroser le filtre avec de l'eau distillée, ce qui resserre les pores du papier; il retient mieux alors le précipité que l'on doit laver parfaitement, puis sécher à l'étuve, ainsi que la tare, avant de peser, et l'on arrive par le même moyen que pour le chlorure à déterminer le sulfate de potasse par une proportion :

$BaO,SO^3 = 117 : KO,SO^3 = 87,2 :: P : x$ de sulfate de potasse.

Si la potasse contenait de la silice et de l'alumine, on s'en serait aperçu en faisant l'essai alcalimétrique, parce qu'alors, par la saturation, la liqueur se serait troublée.

Lorsque la matière dont on veut déterminer le titre comme potasse n'en contient que de très-faibles quantités comme les cendres, on en prend de même $48^{gr},816$, que l'on traite dans un matras par $\frac{1}{2}$ de litre d'eau; on fait bouillir pendant un quart d'heure environ, on laisse déposer, et l'on décante la liqueur dans un filtre disposé au-dessus de l'éprouvette à pied; on ajoute un peu d'eau sur les cendres, pour faire bouillir de nouveau, et l'on jette le tout sur le filtre, qu'on lave à l'eau bouillante pour compléter le demi-litre de l'éprouvette, puis on laisse refroidir entièrement, pour ajouter la quantité d'eau nécessaire afin d'avoir le demi-litre juste. On mêle la dissolution pour la rendre homogène, et l'on procède au titrage, non sur une seule mesure de la pipette, mais sur deux ou trois; le titre trouvé devra nécessairement être divisé par le nombre de mesures sur lesquelles on aura opéré : ainsi par 2, si l'on a pris deux pipettes; par 3, si l'on en a pris trois.

On conçoit facilement que ce procédé peut aussi bien être appliqué au titrage d'une dissolution quelconque de potasse ; car, en en prenant une mesure avec la pipette qui contient 50 centimètres cubes, le titre trouvé indiquera exactement ce que cette dissolution

Digitized by Google

contient de potasse réelle libre par litre en multipliant le titre par 20, puisque la pipette ne contient que $\frac{1}{20}$ de litre.

M. Pesier a publié le tableau suivant de la composition moyenne des diverses potasses que l'on trouve dans le commerce.

NOM DES SUBSTANCES.	Potasse perlasse d'Amérique.	Potasse rouge d'Amérique.	Potasse de Russie.	Potasse de Toscane.	Potasse des Vosges.	Potasse brute des betteraves.
Sulfate de potasse.....	14,38	15,32	14,11	13,47	38,84	2,98
Chlorure de potassium....	3,64	8,15	2,09	0,95	9,16	19,69
Carbonate de potasse....	71,38	68,07	69,61	74,10	38,63	53,90
Carbonate de soude.....	2,31	5,85	3,09	3,01	4,17	23,17
Résolu insoluble.....	0,44	3,35	1,21	0,65	2,66	0,26
Eau.....	4,56	non dosée	8,82	7,28	5,34	»
Acide phosphorique, chaux.	3,29	*id.*	1,07	0,54	1,20	»
Silice, etc., perte.....						»
	100,00	100,74	100,00	100,00	100,00	100,00

BORATES DE POTASSE.

La potasse se combine avec plusieurs proportions d'acide borique : l'un des composés, représenté par KO,BO^3, a une réaction fortement alcaline ; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau, et cristallise confusément lorsque la dissolution est en consistance sirupeuse. On l'obtient en fondant au rouge blanc 1 équivalent d'acide borique vitrifié et en poudre avec 1 équivalent de carbonate de potasse récemment calciné. Un autre borate analogue au borax, et représenté par $KO, 2BO^3$, cristallise en prismes rectangulaires terminés par un biseau contenant 8 équivalents ou 32 pour 100 d'eau ; on l'obtient en ajoutant 1 équivalent d'acide borique au borate précédent : quoiqu'il contienne beaucoup d'eau, il ne se boursoufle pas beaucoup lorsqu'on le fond. Enfin on doit à Laurent la connaissance de deux autres borates de potasse : l'un, $KO, 3 BO^3, 8 HO$; l'autre, $KO,6BO^3,10HO$, qui n'a pas de réaction alcaline comme les précédents, est plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise en prismes rhomboïdaux comprimés, inaltérables à l'air.

Ces borates ne sont pas employés; on leur préfère le borate de soude ou borax, dont on peut obtenir des cristaux très-volumineux.

Digitized by Google

SILICATES DE POTASSE.

L'acide silicique et la potasse forment des combinaisons d'une grande importance, car elles entrent dans la composition de plusieurs espèces de verre, ainsi que les silicates de soude. C'est seulement à l'histoire de ces derniers que nous traiterons en détail de cette fabrication ; nous ne parlons ici que des silicates simples que la potasse peut former.

Les silicates simples de potasse ou de soude sont solubles plus ou moins facilement dans l'eau ; dans l'ancienne chimie on nommait *liqueur des cailloux* un silicate que l'on obtient en fondant 1 partie, en poids, de silice très-divisée avec 4 parties de potasse hydratée ; lorsque la masse est parfaitement fondue, si on la laisse refroidir lentement et que l'on décante la portion non encore solidifiée, on trouve les parois du creuset tapissées de cristaux très-nets de silicate de potasse, qui sont des prismes à base rhombe. Ce silicate est très-soluble dans l'eau ; et, si l'on traite sa dissolution un peu concentrée par un acide étendu d'eau, la liqueur se prend en masse ; sous forme de gelée.

L'affinité de l'acide silicique pour la potasse à une température élevée est assez puissante pour décomposer son carbonate. M. H. Rose a vérifié que 1 équivalent d'acide silicique pouvait éliminer ainsi l'acide carbonique de 3 équivalents de carbonate de potasse. On obtient de cette manière un silicate tribasique dont la formule est $(KO)^3, SiO^3$; il est très-soluble, et produit ainsi une *liqueur des cailloux*. M. Fuchs, de Munich, a donné au silicate simple de potasse une importance remarquable par la découverte de celui qu'il a nommé *verre soluble :* on l'obtient en fondant, dans un creuset réfractaire, un mélange de 15 parties de quartz en poudre fine avec 10 de carbonate de potasse et 1 de charbon ; il faut maintenir une température très-élevée pendant six heures, pour être certain de son résultat. Le charbon que l'on ajoute n'a pour but que de rendre la décomposition du carbonate alcalin et la formation du silicate plus faciles, ce qui permet de ne pas employer une chaleur aussi forte. Le verre que l'on obtient ainsi est bulleux, et coloré en brun par l'excès de charbon que l'on a employé ; il attire lentement l'humidité de l'air, se fendille et devient mat ; si on réduit ce verre en poudre, il s'humecte, au contraire, beaucoup plus vite, sans se dissoudre cependant, et, au bout de quelques semaines, la masse se recouvre d'efflorescences produites par les sels étrangers que conte-

Digitized by Google

nait le carbonate de potasse, qui ont cristallisé à la surface; on peut alors les dissoudre facilement par un lavage à l'eau froide, qui est presque sans action sur le verre soluble : il doit être séché pour être conservé. Lorsqu'on veut en faire une dissolution, il faut faire bouillir de l'eau distillée, n'ajouter le silicate que par petites portions, et remuer constamment, sans laisser arrêter l'ébullition; si l'on mettait une quantité considérable de verre en poudre, il s'agglutinerait et ne se dissoudrait que très-difficilement. On peut en dissoudre une assez grande quantité pour que le liquide soit sirupeux, ce qui est nécessaire afin que la dissolution ne soit pas décomposée par l'acide carbonique de l'air. La dissolution est opaline, elle a une forte réaction alcaline; ce silicate est précipité de sa dissolution par le chlorure de sodium, les carbonates alcalins, l'alcool, etc. Les sels dont la base est insoluble donnent lieu à de doubles décompositions; il en résulte des silicates insolubles dont MM. Fuchs, Kulmann, etc., ont fait d'heureuses applications : nous en donnerons les détails, qui offrent une grande importance. M. Fuchs a montré que l'on pouvait en imprégner les bois, les papiers et les toiles, afin de les rendre, pour ainsi dire, incombustibles, ou au moins incapables de propager le feu : les charpentes et décors de l'opéra de Munich sont tous vernis de cette manière. Pour appliquer cet enduit, on se sert d'une dissolution de verre soluble, d'une densité de 1,24, à laquelle on ajoute quelque corps insoluble, comme de la craie, de l'argile, du verre en poudre fine, des cendres d'os, etc.

Le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite aussi de sa dissolution, et il se dégage en même temps de l'ammoniaque. Lorsqu'on applique une couche de la dissolution de verre soluble sur un corps, elle se dessèche lentement; il reste à la surface une couche vitreuse qui résiste bien à l'action de l'eau froide.

M. Fuchs, qui a analysé ce verre, y a trouvé :

Silice. .	62
Potasse.	26
Eau. . .	12
	100

PHOSPHATES DE POTASSE.

On a vu que l'acide phosphorique se présentait sous trois états isomériques, qui lui donnaient des capacités de saturation qui étaient comme 1 à 1, 2, 3 de bases, pour constituer des sels neutres sous les noms de *métaphosphates*, *pyrophosphates*, et *phosphates ordinaires*;

Digitized by Google

mais, en outre, dans les phosphates ordinaires solubles, 1 ou 2 équivalents de base peuvent être remplacés par autant d'équivalents d'eau; et, dans le cas où 2 équivalents d'eau remplacent 2 équivalents de base, le sel est acide. Les phosphates de potasse sont sans usages : on ne se sert que de ceux de soude; nous dirons seulement que le phosphate de potasse ordinaire à 2 équivalents de base, 1 d'eau et 1 d'acide, cristallise en prismes carrés, très-solubles dans l'alcool : si on le calcine, il perd son équivalent d'eau et se change en pyrophosphate; si on y ajoute 1 équivalent d'acide phosphorique, on obtient le métaphosphate, qui peut donner des cristaux réguliers volumineux.

Lorsqu'on calcine le phosphate ordinaire contenant 1 équivalent d'eau avec 1 équivalent de potasse, on obtient le phosphate ordinaire basique, dont la formule est $KO^3 PO^5$.

PHOSPHITE, $(KO)^2, PO^3$.

C'est un sel qui ne cristallise que confusément et difficilement; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et contient toujours de l'eau de combinaison.

HYPOPHOSPHITE, KO, PO^2.

Ce sel est excessivement soluble dans l'eau, plus déliquescent que le chlorure de calcium : on ne peut l'obtenir qu'en masse cristalline; il est soluble dans l'alcool, ce qui permet de le séparer du phosphate et du phosphite de potasse qui peuvent s'y trouver mêlés par suite du mode de préparation.

On obtient ce sel toutes les fois que l'on prépare l'hydrogène phosphoré au moyen du phosphore et d'une dissolution de potasse. Il absorbe assez facilement l'oxygène de l'air, et offre alors une réaction acide. Ce sel contient toujours de l'eau de constitution, qu'il ne peut perdre sans se décomposer; il produit alors de l'hydrogène phosphoré et du phosphate de potasse.

ARSENIATES DE POTASSE.

On connaît trois arseniates de potasse, $AsO^5 +, KO$, $2 KO$ ou $3 KO$. Le premier, quoique d'après sa formule il doive être considéré comme l'arséniate neutre, est nommé biarséniate; il a une réaction acide

Digitized by Google

très-prononcée; ce qui pourrait faire penser que l'équivalent de l'acide arsénique devrait être représenté par $\frac{As^2O^5}{2}$, et donnerait pour l'équivalent de l'arsenic un nombre qui serait moitié de celui que l'on a adopté. Mais on a vu que l'acide phosphorique avait diverses capacités de saturation; il est possible que l'acide arsénique soit dans le même cas. Nous nous conformerons donc aux dénominations reçues.

ARSENIATE DE POTASSE NEUTRE, $(KO)^2$, AsO^5 = 209,4 ou 2617,5.

Ce sel ne cristallise pas; il est déliquescent; il verdit le sirop de violettes : on le prépare en saturant une dissolution d'acide arsénique par du carbonate de potasse pur ou de la potasse caustique, ou bien en chauffant un mélange de potasse et d'acide arsenieux, presqu'au rouge, au contact de l'air qui cède de l'oxygène à l'acide arsénieux : souvent cependant, à la fin de l'opération, la chaleur étant plus forte, une portion de l'acide arsenieux se décompose en arsenic métallique qui se volatilise, et en oxygène qui se porte sur l'acide arsénieux pour le transformer; il est composé de :

Potasse.	45
Acide arsénique.	55
	100

BIARSENIATE DE POTASSE, KO, AsO^5, = 162,2 ou 2027,5.

Cet arseniate est cristallisable en beaux prismes à bases carrées, dérivant du premier système, inaltérables à l'air; ils contiennent 2 équivalents d'eau de cristallisation, et sont, pour la composition, analogues au phosphate KO, 2 HO, PO^5, que l'on nomme aussi biphosphate de potasse. La dissolution de ce sel rougit le papier de tournesol, qui redevient bleu en séchant.

On prépare ce sel en partageant en deux parties égales une dissolution d'acide arsénique, neutralisant l'une d'elles par la potasse, puis ajoutant la portion d'acide arsénique réservée; on évapore ensuite pour concentrer la liqueur, qui cristallise par le refroidissement. On l'obtient aussi en chauffant au rouge un mélange intime de parties égales d'acide arsenieux et de nitrate de potasse : on peut faire l'opération dans un creuset, mais, comme une partie de l'acide

Digitized by Google

arsenieux pourrait se volatiliser, il vaut mieux se servir d'une cornue et d'un récipient, afin d'éviter les accidents. Le biarseniate est composé de :

Potasse.	29
Acide arsénique. .	71
	100

ARSENIATE DE POTASSE BASIQUE, $(KO)^3$, $As\ O^5 = 256$ ou 3207,5.

Cet arseniate se prépare au moyen d'une dissolution de potasse que l'on partage en trois parties égales, dont on sature l'une par l'acide arsénique, et l'on y ajoute la potasse réservée : il faut évaporer ensuite la dissolution presque en consistance sirupeuse, et l'on obtient alors, selon M. Graham, des aiguilles fines qui sont très-déliquescentes. Ces combinaisons ne sont employées que dans les laboratoires ; en médecine, on leur préfère les arseniates de soude.

ARSENITE DE POTASSE, $(KO)^2\ AsO^3 = 193,4$ ou 2417,5.

L'arsenite de potasse ne s'obtient que très-difficilement cristallisé : on y parvient cependant, selon M. Riegel, en plaçant dans une étuve chauffée à + 40° sa dissolution amenée à l'état sirupeux : cette dissolution plus concentrée se prend en masse laiteuse; il est très-alcalin; il décompose facilement certaines combinaisons oxygénées, qu'il réduit plus ou moins complétement.

Ce sel est employé dans les arts pour la préparation du vert de Scheele, qui est un arsenite de cuivre.

On le prépare en faisant digérer 1 équivalent d'acide arsénieux dans une dissolution de 2 équivalents de potasse, ou en fondant dans une cornue de verre 2 équivalents de carbonate de potasse sec avec 1 d'acide arsenieux, tous les deux réduits en poudre ; on se sert d'une cornue, pour éviter le renouvellement de l'air, qui ferait passer une partie de l'acide arsenieux à l'état d'acide arsénique. Il vaut mieux, dans ce dernier mode de préparation, mettre un léger excès d'acide ; il se volatilise par la chaleur. Ce procédé est préférable; il donne un produit dans lequel on peut être certain de ne pas avoir un excès d'acide qui change les réactions de ce sel ; on s'en assure facilement au moyen du nitrate de sous-oxyde de mercure, qui donne un préci-

Digitized by Google

pité blanc inaltérable par l'ébullition, s'il n'y a pas excès d'acide arsenieux, et qui serait réduit en partie au moins par l'excès d'acide, ce que l'on voit facilement à la couleur grise que prend le précipité; il est composé de :

Potasse.	48,66
Acide arsenieux. . .	51,34
	100,00

SODIUM ou NATRIUM, Na = 23 ou 287,2.

Le sodium ne peut se rencontrer libre dans la nature, mais on le trouve en abondance à l'état de chlorure ou sel marin, tant en dissolution dans l'eau des mers et de quelques lacs, qu'en masses considérables dans le sein de la terre ou à sa surface : à l'état de silicate, dans beaucoup de minéraux appartenant aux roches primitives, dans les cendres des végétaux, où il accompagne les sels de potasse, surtout dans les plantes marines.

Le sodium est donc toujours un produit artificiel. Il ressemble beaucoup au potassium par ses propriétés physiques et chimiques : comme lui, c'est un métal mou, qui peut se pétrir comme la cire; il est blanc, éclatant; coulé en lingots, sa surface montre très-nettement des indices de cristallisation ressemblant à la moire que l'on produit sur le ferblanc par l'action des acides. Il se ternit promptement au contact de l'air, mais la coupure fraîche présente de nouveau l'éclat et la couleur de l'argent. On ne peut le conserver que dans l'huile de naphte. Il est un peu plus pesant que le potassium; sa densité est 0,97; aussi flotte-t-il à la surface de l'eau, qu'il décompose à la température ordinaire presque aussi énergiquement que le potassium, mais sans produire l'inflammation de l'hydrogène : cependant, si on le pose sur une petite quantité de dissolution épaisse de gomme, il s'enflamme, parce que le métal, ne pouvant courir à la surface du liquide, s'échauffe assez par son oxydation pour produire cet effet; il fond à + 90°. Il entre en ébullition à une température rouge un peu inférieure à celle qui est nécessaire pour la distillation du zinc; il est plus volatil que le potassium.

Le sodium se prépare de la même manière que le potassium; il s'obtient plus difficilement que lui par le procédé de MM. Gay-Lussac et Thenard, et plus facilement par celui de Brunner. M. Ch. Deville a perfectionné ce dernier procédé; il calcine le carbonate de

Digitized by Google

soude avec du goudron de houille, et opère la distillation sur de grandes quantités dans des cylindres pareils à ceux qui servent à la fabrication du gaz. Le récipient dont il se sert est composé de deux plaques en fer encadrées de tous les côtés, qui forment une sorte de lingotière verticale, qui finit par se remplir de sodium formant une seule masse assez pure pour n'avoir pas besoin d'être soumise à une nouvelle distillation. Il espère pouvoir bientôt l'obtenir par un appareil continu qui permettra de donner ce métal à un prix beaucoup plus bas que le prix actuel, qui est déjà cent fois moins élevé qu'il ne l'était quand on le préparait uniquement par le procédé de MM. Gay-Lussac et Thenard. Cette grande réduction dans le prix de revient permettra peut-être d'obtenir l'aluminium à un prix abordable.

OXYDES DE SODIUM.

PROTOXYDE DE SODIUM ou SOUDE, $NaO = 31$ ou 387, 2.

La soude, moins abondante que la potasse, ne se rencontre que combinée principalement à l'état de silicate; aussi la nommait-on jadis *alcali minéral.* On la trouve aussi combinée aux acides nitrique, sulfurique, carbonique. Dans ce dernier état de combinaison elle était connue sous le nom de *natron.* C'est de là que le nom latin *natrium* a été donné au sodium, et qu'on lui a donné pour symbole le signe Na.

Le protoxyde de sodium anhydre s'obtient en chauffant le sodium dans l'oxygène sec sous le mercure dans une petite cloche courbe. Comme on est forcé de mettre un excès d'oxygène, il se produit du peroxyde Na^2O^3 : on chauffe alors ce peroxyde avec deux fois autant de sodium que l'on en avait employé, dans une cloche courbe contenant du nitrogène sec; et l'on obtient le protoxyde anhydre et pur sous forme d'une masse blanche, qui est composée de :

Sodium.	74,42
Oxygène.	25,58
	100,00

On ne peut pas le conserver dans cet état; il est très-hygrométrique; il se change rapidement en hydrate, comme le protoxyde de potassium, et constitue la soude proprement dite, qui, desséchée autant qu'elle peut l'être, est un monohydrate dont la formule est

Digitized by Google

NaO,HO, et contient 22,51 pour 100 d'eau qu'on ne peut lui faire perdre, même en la fondant à la chaleur rouge.

L'hydrate de soude ressemble, par la plus grande partie de ses caractères, à l'hydrate de potasse : comme lui, il est déliquescent; mais, en absorbant l'acide carbonique de l'air, il se change en carbonate qui s'effleurit, tandis que le carbonate de potasse reste liquide, parce qu'il est aussi déliquescent que la potasse elle-même.

Lorsque l'on concentre fortement la dissolution aqueuse de soude, on obtient des cristaux beaucoup plus hydratés que l'hydrate fondu, mais la proportion d'eau qui s'y trouve n'a pas été déterminée.

L'hydrate de soude se prépare exactement de la même manière que celui de potasse : on emploie 2 parties de chaux vive, que l'on éteint et délaye dans l'eau, et de 1 carbonate de soude sec; on obtient ainsi la soude à la chaux. Pour avoir la soude pure, on traite celle-ci par l'alcool, comme on le fait pour la potasse.

La soude est employée à beaucoup d'usages, comme la potasse. Ces deux bases peuvent souvent être substituées l'une à l'autre; cependant, pour certaines combinaisons, il est plus avantageux de prendre l'une que l'autre. Ainsi, pour faire le cristal, on ne peut employer la soude : il faut la potasse; pour les savons durs, il faut la soude, et non la potasse. Pour la première opération, la soude donnerait un cristal toujours coloré; pour la seconde, la potasse donnerait toujours un savon mou. On se guide, pour préférer l'une de ces bases à l'autre, quand les résultats sont d'ailleurs les mêmes, sur la différence de prix, sur la cristallisation plus ou moins facile des produits, etc.

CARACTÈRES DES SELS DE SOUDE.

On ne peut confondre les combinaisons de la soude qu'avec celles que forment les autres alcalis; ils présentent cependant des différences assez marquées pour qu'il soit facile de les distinguer les uns des autres.

Les sels de soude cristallisent en général plus facilement que ceux de potasse; il y a cependant des exceptions remarquables. Souvent les cristaux des sels de soude contiennent une très-grande proportion d'eau de cristallisation, tandis que les sels correspondants de potasse sont anhydres; dans ce cas, le sel de soude est efflorescent, tandis que celui de potasse est ou inaltérable comme le sulfate, ou déliquescent comme le carbonate.

Les sels de soude ne sont pas précipités par l'acide perchlorique,

Digitized by Google

l'acide tartrique, le sulfate d'alumine, ni le chlorure de platine, tandis que ces réactifs précipitent les sels de potasse en dissolutions un peu concentrées.

Les sels de soude sont précipités, au contraire, par l'antimoniate de potasse, qui est naturellement sans action sur les sels de cette base.

COMBINAISONS BINAIRES NON OXYGÉNÉES DU SODIUM, NITRURE ET AMIDURE DE SODIUM.

Ces deux composés sont semblables à ceux qui sont produits par le potassium, s'obtiennent de la même manière, et sont sans importance.

CHLORURE DE SODIUM, Na Cl. = 58,5 ou 730, 4.

Ce sel est le plus abondant de tous ceux que l'on trouve dans la nature; on lui donnait jadis le nom de *muriate de soude;* c'est lui qui constitue le *sel de cuisine;* on le nomme aussi *sel marin;* celui que l'on trouve en roche à la surface ou dans le sein de la terre est nommé *sel gemme.*

Le chlorure de sodium est presque aussi soluble à chaud qu'à froid. Sa solubilité moyenne est de 37 pour 100 d'eau, de telle sorte qu'une dissolution saturée de ce sel en contient 27 pour 100. On ne peut donc le faire cristalliser par refroidissement, mais seulement par l'évaporation spontanée ou artificielle : il cristallise ordinairement en cubes; comme ils se forment à la surface du liquide, ces cristaux flottent un peu au-dessous de sa surface en faisant un menisque creux; autour de ce noyau cristallin, d'autres cristaux, de même forme, se groupent symétriquement sur toutes ses arêtes supérieures en forme de trémie ou d'entonnoir carré qui s'enfonce un peu plus, et autour duquel le même phénomène de cristallisation se produit; et ainsi de suite : si un petit cristal, après sa formation, tombe au fond, il augmente de volume en conservant sa forme cubique.

Ces cristaux sont anhydres et décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe : ce phénomène est dû, dans tous les cas semblables, à l'eau d'interposition. Si l'on opère la cristallisation à la température — 10°, ce sel prend, d'après M. Fuchs, la forme de tables hexagonales qui retiennent 61,7 pour 100 d'eau, et selon M. Mitscherlich, seulement 38 pour 100 : ces cristaux perdent leur eau à la température ordinaire, et d'autant plus vite qu'elle s'élève davantage, mais sans perdre leur forme, comme par une sorte de liquation, les cristaux sont seulement devenus très-poreux et comme criblés de trous.

Digitized by Google

Le chlorure de sodium est très-sensiblement soluble dans l'alcool ordinaire, mais très-peu dans l'alcool absolu.

Le sel marin est déliquescent dans l'air chargé d'humidité, et se dessèche naturellement à l'air sec.

Le sel gemme ne décrépite pas au feu, parce qu'il ne contient pas d'eau interposée, comme les cristaux artificiels; mais dans quelques mines on trouve des échantillons de sel qui éclatent lorsqu'on les met dans l'eau : on le nomme aussi *sel décrépitant*. Ce phénomène est dû à un dégagement considérable d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de gaz des marais qui s'y trouvent excessivement condensés, car le volume de gaz que l'on recueille est beaucoup plus considérable que celui du fragment de sel d'où il s'est dégagé.

Le chlorure de sodium n'éprouve aucune altération par la chaleur; il fond à la chaleur rouge; si on élève un peu cette température, il se volatilise : lorsqu'il est fondu, il est liquide comme de l'eau; souvent les fondeurs utilisent cette propriété pour séparer plus facilement les grenailles d'argent adhérentes aux parois des creusets, afin qu'elles puissent se réunir au culot qui est au-dessous du borax dont on s'est servi pour faciliter la fusion. La propriété qu'il a de se réduire en vapeur à une haute température est utilisée aussi pour produire un vernis à la surface des poteries en grès sous l'influence de la vapeur d'eau : ce procédé sera décrit à l'article de ces produits.

La plupart des usages du sel marin sont connus : la conservation des substances alimentaires, et l'assaisonnement des mets, qui est une nécessité presque absolue pour en faciliter la digestion; il est employé à la fabrication de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude, puis de la soude, à celle du chlore, etc.

EXTRACTION DU SEL.

Sel gemme. Il se rencontre souvent en masses considérables, tantôt à des profondeurs assez considérables, comme à Wieliczka en Pologne : on l'exploite, dans ce cas, par des puits et des galeries; tantôt à la surface ou près de la surface, comme à Cordoue, en Espagne, et dans l'Amérique du Sud.

Il est probable que la plus belle mine de sel gemme est celle d'Iletskizaschita, sur l'Ilever, à 80 kilomètres d'Orembourg; le sel y forme un banc qui a 10 kilomètres de longueur, il n'est recouvert que de quelques décimètres de sable que l'on peut facilement enlever à la

Digitized by Google

pelle : les sondages, poussés à la profondeur de 160 mètres, n'en ont pas trouvé la fin : il constitue ainsi une masse énorme de sel aussi beau que celui de Wielsiczka.

Ce sel est souvent incolore et d'une grande pureté ; il peut être livré au commerce sans autre préparation que d'être réduit en poudre sous des meules : dans ce cas, il se présente en masses très-transparentes, qui présentent un clivage cubique très-net. Quelquefois ce sel très-pur renferme des cavités qui contiennent une dissolution saturée de chlorure de magnésium renfermant une certaine proportion de chlorure de calcium, comme à Northwich, dans le comté de Chester. Quand on pulvérise ce sel, il est alors imprégné de cette dissolution qui altère sa qualité et nécessite une purification. De ce fait observé par M. W. Nicol, on a conclu qu'il était nécessaire de le dissoudre pour le purifier par cristallisation, ce qui cause des frais d'évaporation assez considérables, quoique l'on emploie l'eau de mer pour le dissoudre : cette addition enrichit la dissolution et diminue les frais de cette opération qui se fait à Liverpool.

Cette dissolution est cependant inutile : ces deux sels étrangers, excessivement solubles, peuvent être enlevés entièrement par un lavage convenable, et l'on a des frais d'évaporation qui ne sont pas considérables, ces eaux de lavage étant saturées de chlorure de sodium.

Le sel gemme se trouve souvent mélangé avec des corps étrangers qui le colorent en rouge, en gris : dans ce cas, il est mêlé d'oxyde de fer, d'argile, que l'on sépare facilement en dissolvant le sel; on laisse déposer la dissolution saturée, et l'on filtre le dépôt, puis on évapore les liqueurs obtenues pour faire cristalliser le sel. Mais, dans quelques cas, il est coloré en bleu par un sel de cuivre : souvent, dans ce cas, la cassure est fibreuse dans un sens, et l'on ne peut le purifier d'une manière assez simple et complète en même temps pour que l'opération soit pratiquée; cette variété se rencontre quelquefois dans les salines de la Bavière.

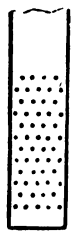


Fig. 156.

La dissolution de ces sels s'opère souvent dans la mine elle-même au moyen de puits ou plutôt de trous de sonde, creusés dans l'épaisseur du banc de sel lui-même dans lequel plonge un tuyau de cuivre, composé de pièces assemblées à vis : la partie inférieure A (*fig.* 156) est fermée; mais sur une longueur d'environ 2 mètres il est percé d'une grande quantité de petits trous à partir du bas : la partie supérieure du tuyau est un corps de pompe dont le diamètre est un peu plus grand que celui du tuyau plongeur : au

Digitized by Google

Fig. 157.

point de jonction se trouve une soupape fixe A (*fig.* 157), s'ouvrant du bas en haut; le piston creux B se met au-dessus et porte une soupape qui s'ouvre dans le même sens.

Les tuyaux ont un diamètre inférieur à celui du trou de sonde : on fait arriver de l'eau d'une source ou d'une rivière entre les parois du puits et les tuyaux; la pompe aspire l'eau qui s'est chargée de sel en traversant la couche; le tuyau correspondant au corps de pompe est rempli par l'eau saturée de sel au fond du puits, dont le diamètre augmente sans cesse à mesure que de nouvelles quantités de sel se dissolvent, et par suite, la masse d'eau augmentant sans cesse au fond, a plus de facilité pour se saturer.

Par la disposition de l'appareil, la colonne d'eau douce, exerçant une pression proportionnelle à sa hauteur, fait monter naturellement l'eau saturée de sel à une hauteur qui n'est pas la même, puisque cette dernière eau a une densité de 1,20. Or les colonnes, pour se faire équilibre, ont des hauteurs en raison inverse de leur densité, et par conséquent, si la colonne d'eau douce a une hauteur de 120 mètres, la colonne d'eau chargée de sel montera seulement à 100 mètres. Le corps de pompe n'aura donc besoin que d'une longueur d'un peu plus de 20 mètres.

L'eau saléé puisée par la pompe est immédiatement coulée dans des chaudières qui offrent une grande surface et peu de profondeur, ce qui favorise l'évaporation, pour retirer à moins de frais de combustible le sel qui cristallise sans cesse pendant l'ébullition. Dans les salines de Wurtemberg, on utilise même la chaleur de la vapeur d'eau des chaudières en ébullition, pour porter à 100° l'eau qui vient directement de la pompe, en évitant que l'eau résultant de la condensation de cette vapeur ne retombe dans les chaudières d'où elle provient.

L'évaporation ne se fait pas en une seule fois, parce que le sel dissous dans la mine n'est pas pur, et contient, au contraire, quelques autres sels dont il est nécessaire de le débarrasser; c'est principalement du sulfate de chaux et du sulfate de soude, qui se combinent ensemble : ils forment un dépôt qui s'attache au fond des chaudières et que l'on nomme *schlot;* aussi cette première opération se nomme-t-elle *schlotage*.

Lorsque cette première partie du traitement est achevée, on procède à l'évaporation, pour faire cristalliser le chlorure de sodium, en troublant sans cesse cette cristallisation et enlevant le

Digitized by Google

sel pour le faire égoutter, puis sécher; au fur et à mesure de l'évaporation, on fait arriver dans ces chaudières de nouvelles quantités de dissolution schlotée; ce qui rend l'opération continue. Pendant cette évaporation, il se forme toujours à la longue un dépôt solide de schlot, et; quand ce dépôt a acquis une épaisseur capable de gêner l'évaporation, parce qu'il n'est pas conducteur de la chaleur, on fait écouler les eaux-mères, très-chargées alors de sels étrangers lesquels finiraient par nuire à la qualité du produit. Le sel qui a été enlevé et mis à égoutter sur les bords supérieurs des chaudières, lesquels sont un peu inclinés, doit être séché dans des étuves en bois chauffées au moyen d'air chauffé dans des tuyaux en fonte, disposés sous la grille du fourneau qui sert à l'évaporation.

EXTRACTION DU SEL DES SOURCES.

On rencontre dans certaines localités des sources qui proviennent de terrains contenant dans leur sein des masses de sel gemme dont elles se chargent plus ou moins en les traversant; la composition de ces eaux est très-complexe, et se rapproche jusqu'à un certains point de celle de la mer, quant à la nature des sels; elles contiennent souvent des carbonates de chaux et de fer maintenus en dissolution par de l'acide carbonique qui se dégage lorsque l'eau sort de la source, et ces carbonates se déposent pendant le trajet que ces eaux ont à parcourir de la source à l'usine dans laquelle on les travaille. Voici la composition des eaux exploitées à Moutiers en Savoie :

100 parties de l'eau exploitée contiennent :

Chlorure de sodium.	1,058
Sulfate de soude.	0,100
de chaux.	0,251
de magnésie. . . .	0,055
Chlorure de magnésium. . .	0,030
de fer.	0,010
Carbonate de chaux.	0,076
de fer.	0,012
Acide carbonique libre. . .	0,075
	1,667

Les sources que l'on exploite à Schœnebeck, près Magdebourg, en Prusse, contiennent 10,354 de mélange de sels dont 9,623 de chlorure de sodium; elles renferment donc 9 ½ fois environ autant de chlorure de sodium que celles de Moutiers.

Digitized by Google

Il ne serait pas possible d'extraire le sel de ces eaux par l'évaporation directe dans des chaudières; la dépense de combustible serait beaucoup trop considérable. On se sert de trois procédés pour concentrer les eaux à un point convenable pour les mettre dans des chaudières; tous ont pour but d'offrir une grande surface à l'action de l'air pour rendre cette évaporation plus rapide.

BATIMENTS DE GRADUATION.

1° Bâtiments à cordes. Ces cordes sont tendues verticalement au-dessous d'un bassin disposé à la partie supérieure d'un hangar ouvert de tous les côtés pour que l'air circule librement; le bassin est percé de trous correspondant aux cordes qui les traversent sans les boucher; l'eau, coulant lentement à la surface des cordes, s'évapore en partie, et tombe dans un autre bassin situé sur le sol du hangar, d'où une pompe la remonte sans cesse dans le bassin supérieur, pour qu'elle passe de nouveau sur les cordes, afin de la concentrer jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à une densité de 1,14; elle contient alors environ 20 pour 100 de sel.

L'eau, en coulant le long des cordes, perd l'acide carbonique libre qu'elle renferme, et laisse déposer les carbonates de chaux et de fer; le sulfate de chaux se dépose aussi en grande partie, et forme une couche de gypse cristallisé qui adhère à la surface des cordes et augmente bientôt d'une manière sensible leur diamètre, ce qui favorise l'évaporation en multipliant la surface.

Lorsque l'eau est arrivée au point de concentration convenable, on la fait passer dans des réservoirs particuliers, en maçonnerie, très-grands, profonds et recouverts, nommés *baissoirs*, dans lesquels on la laisse déposer les impuretés qu'elle tient en suspension; après quelques heures de repos, on la décante dans des chaudières faites au moyen de plaques de tôle d'une épaisseur de 5 millimètres, assemblées au moyen de clous rivés.

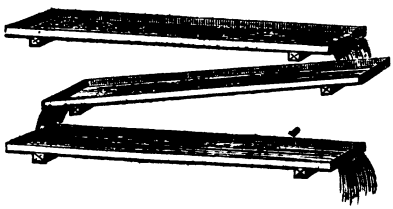


Fig. 158.

2° Bâtiments à tables. Les tables sont en cuvettes (*fig.* 158) superposées sur deux rangs, sous un hagar ouvert à tout vent comme celui des cordes : les tables sont assez écartées pour le passage libre de l'air; le rebord de chaque table à la partie la plus déclive est percé d'une série de trous par

Digitized by Google

lesquels le liquide qui s'écoule tombe sur la table placée immédiatement au-dessous. Le hangar est toujours pourvu d'un bassin supérieur dans lequel l'eau est montée par une pompe, et d'un bassin inférieur dans lequel tombe l'eau qui s'écoule des tables ; on amène d'ailleurs l'eau au même point de concentration qu'avec les cordes.

3° Enfin on se sert de fagots d'épines sur une hauteur d'environ 15 mètres, formant une sorte de mur disposé perpendiculairement à la direction du vent dominant dans la localité. On a soin de donner assez d'épaisseur à ce mur pour que les gouttes d'eau salée qui le traversent incessamment ne soient pas dispersées lorsqu'il y a un vent violent ; il est disposé en talus ; la base a 3 mètres d'épaisseur, la partie supérieure 2 mètres : cette disposition en talus, bien préférable, n'est pas toujours suivie (*fig.* 159); il y a, comme toujours, un bassin supérieur et un bassin inférieur, disposés comme dans les deux premiers procédés, et l'on remonte aussi l'eau dans celui d'en haut au moyen d'une pompe, jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à la densité convenable pour être soumise à l'évaporation par la chaleur.

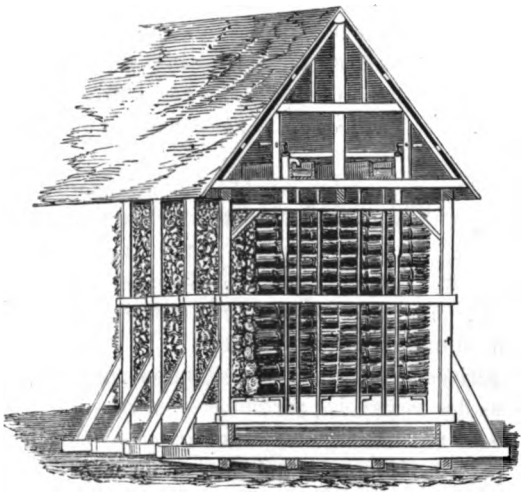


Fig. 159.

L'évaporation se fait en deux fois, car le schlotage est encore plus nécessaire avec l'eau des sources salées naturelles qu'avec l'eau salée artificiellement dans les trous de sonde pratiqués dans l'épaisseur des bancs de sel gemme.

A mesure que l'évaporation pour le schlotage s'opère, on fait arriver de nouvelles quantités d'eau passée au bâtiment de graduation jusqu'à ce que la chaudière en ait reçu 45 mètres cubes. On enlève de temps en temps le schlot qui se forme. Cette opération dure environ trente heures ; lorsqu'elle est près de sa fin, on diminue le feu, pour maintenir la température à + 80° tout le temps de

Digitized by Google

la seconde, que l'on nomme *salinage*, qui se fait souvent dans d'autres chaudières; et l'on termine comme il a été indiqué précédemment pour recueillir le sel à mesure qu'il cristallise, l'égoutter et le sécher.

Ce procédé d'évaporation par les bâtiments de graduation fait ainsi disparaître 93½ pour 100 de l'eau des sources à Moutiers, pour amener l'eau à une densité de 1,14; elle ne se fait pas également vite pour chacune des chutes. M. Berthier, qui a étudié cette question avec un soin particulier, a publié sur ce sujet un mémoire dans lequel on trouve le tableau suivant, qui rend compte de la marche de cette évaporation pour 1,000 parties d'eau d'une densité de 1,01 :

Chutes.	Surface totale des fagots parcourus.	Densités de l'eau après les chutes.	Eau évaporée.
1re et 2e.	5158	1,023	0,540
3e, 4e, 5e, 6e, 7e et 8e	2720	1,072	0,333
10e.	550	1,140	0,062
		Évaporation totale. . . .	0,935
		Eau à 1,14 restant. . . .	0,065
			1,000

L'évaporation est donc proportionnelle aux surfaces exposées à l'action de l'air : mais on doit concevoir que le nombre des chutes nécessaires pour faire arriver l'eau à la densité de 1,14, ce qui correspond à 18° de l'aréomètre Baumé, doit varier avec les circonstances atmosphériques, et que, selon le prix du combustible, il faut pousser la concentration par les bâtiments plus ou moins loin.

Les eaux-mères que l'on retire à la fin d'un salinage sont composées de chlorure de sodium dont elles sont saturées, de chlorure de magnésium et de sulfate de magnésie; on en peut tirer parti au moyen du procédé indiqué par M. Balard pour le traitement des eaux-mères des marais salants, et qui sera décrit plus loin.

Sur les cordes, sur les brins d'épines qui composent les fagots il se forme toujours un dépôt de sel au-dessous duquel se trouvent des cristaux de sulfate de chaux ; ce sel est toujours un peu moins pur que celui qui se dépose en gros cristaux au fond et surtout sur les bords du bassin inférieur des bâtiments à corde, auquel M. Berthier a trouvé les compositions suivantes :

Digitized by Google

	Sel des cordes.	Sel du bassin.
Sulfate de magnésie. . . .	0,58	0,40
de soude.	2,00	0,75
Chlorure de magnésium. .	0,25	0,18
Chlorure de sodium. . . .	97,17	98,67
	100,00	100,00

On ne perd pas le schlot, dont la composition varie d'ailleurs selon l'époque de son dépôt à laquelle on l'a recueilli; M. Berthier a trouvé, en effet, les compositions suivantes :

	1er schlot.	2e schlot.	3e schlot.	Moyenne.
Sulfate de chaux. . .	28,0	41,10	10,10	26,40
de soude. . .	24,5	52,65	25,68	34,28
Chlorure de sodium.	47,5	6,25	64,22	39,32
	100,0	100,00	100,00	100,00

Par un lavage à froid, on dissout le chlorure de sodium pur : le résidu renfermé dans des boîtes de bois est exposé à l'action de la vapeur des chaudières qui s'y condensent et dissolvent le sulfate de soude qui s'écoule dans des cristallisoirs dans lesquels on le laisse refroidir complétement.

EXTRACTION DU SEL DE L'EAU DE MER. MARAIS SALANTS.

On retire le chlorure de sodium de l'eau de la mer par plusieurs procédés; le plus important est celui des *marais salants*, mais ils ne peuvent être établis avantageusement que dans les contrées dont la température est assez élevée et dure assez de temps dans ces conditions pour que l'évaporation puisse se faire pendant l'été, ou dans les pays dont la température est assez basse pour concentrer les eaux par la congélation : dans ce dernier cas, on n'obtient pas directement le sel; il faut achever la concentration dans des chaudières.

Les marais salants, en France, sont situés sur les côtes de la Méditerranée et de l'Océan seulement; ce sont toujours des terrains choisis sur le bord de la mer, autant que possible à son niveau, dont le sol soit uni, et, lorsque c'est au bord de l'Océan, à l'abri de l'action des marées.

Les marais salants de la Méditerranée sont en général mieux organisés que ceux des côtes de l'Océan, et leurs opérations sont conduites d'une manière plus rationnelle.

Digitized by Google

L'eau de la mer arrive par un canal dans un premier bassin A (*fig.* 160), qui est une sorte d'étang ayant une grande étendue et peu de profondeur. La partie la plus déclive de ce bassin communique avec un second bassin B, divisé en compartiments rectangulaires communiquant entre eux par des ouvertures qui se contrarient pour augmenter la longueur du parcours de l'eau qui y circule et avancer l'évaporation; elle arrive ensuite dans un canal *b*, *b*, qui les conduit dans des puits P, auxquels on a donné le nom de puits des *eaux vertes*, parce qu'à cette époque de l'opération elles ont cette couleur.

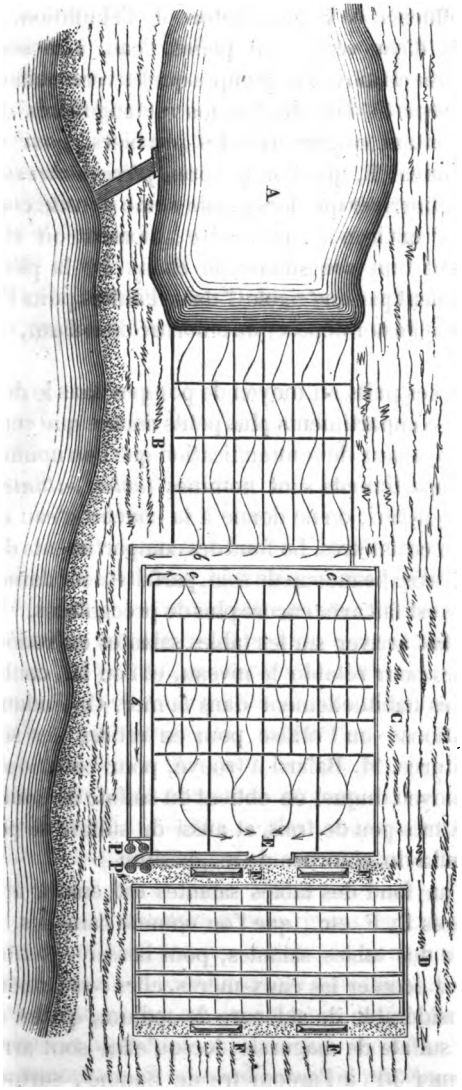


Fig. 160.

Pendant le trajet que les eaux ont parcouru, elles ont déposé d'abord du carbonate, puis du sulfate de chaux, qui tapisse souvent le fond des petits bassins sous forme de cristaux de forme trapézoïdale, hydratés, semblables à certains cristaux du gypse de Montmartre, lorsque l'eau marque 15° à l'aréomètre. On a vu que, pendant l'évaporation forcée des eaux salées, ce sulfate de chaux se dépose aussi, mais combiné

Digitized by Google

avec le sulfate de soude, qui est le schlot; cette combinaison ne se produit que sous l'influence de la température de l'ébullition.

Une fois que les puits d'eau verte sont pleins, l'eau, à mesure qu'elle y arrive, en est retirée au moyen de pompes qui les versent dans un canal *c*, *c*, *c*, et les répartit dans des bassins rectangulaires du grand bassin C, en serpentant comme dans les premiers, pour se réunir dans un compartiment E, que l'on nomme *pièce maîtresse*, dans laquelle l'eau ne doit arriver que lorsqu'elle a une densité convenable, c'est-à-dire 25° environ à l'aréomètre, moment où elle a abandonné sensiblement tout son sulfate de chaux. De la pièce maîtresse, les eaux s'écoulent par une rigole C′ dans d'autres puits P′. Cette eau, qui commence à laisser déposer du chlorure de sodium, est nommée *eau en sel*.

On fait passer l'eau de ces puits au moyen de pompes dans le dernier bassin D, séparé en compartiments plus petits encore que ceux de C, séparés par de petits canaux de communication que l'on nomme *aiguilles* : ces petits compartiments sont nommés *tables salantes*. Leur profondeur est très-petite; on ne donne à la couche d'eau en sel qu'une épaisseur de 6 centimètres. Le fond des compartiments des bassins B, C et D est établi avec beaucoup de soin, parfaitement damé; le fond des tables salantes est fait avec encore plus de précautions.

L'eau en sel que l'on fait arriver sur les tables salantes est renouvelée tous les deux jours pour rétablir le niveau, et l'on fait couler l'eau-mère plusieurs fois habituellement dans la mer. Cependant, dans quelques exploitations, on l'utilise pour en retirer des sels dont elle est presque saturée. M. Balard a trouvé, pour cette opération, un procédé au moyen duquel on obtient du sulfate de soude en grande quantité, et à très-peu de frais, et aussi du sulfate de potasse et de magnésie, enfin du chlorure de magnésium.

Le sel qui se dépose au fond des tables salantes est enlevé à la pelle et mis en tas allongés F, F, etc., que l'on nomme camelles, le long des côtés du bassin des tables salantes, pour laisser égoutter l'eau-mère. Quand on fait écouler les eaux-mères, elles contiennent encore une quantité considérable de chlorure de sodium, qui ne se déposerait que mêlé de sulfate de magnésie, lorsqu'elles sont arrivées au point de marquer 30° à l'aréomètre de Baumé, surtout quand la température s'abaisse à + 10° : c'est alors qu'on les fait écouler pour enlever le sel, opération que l'on nomme *levage*. A ce moment, 98 pour 100 de l'eau de mer se sont évaporés.

L'évaporation de ces eaux-mères, lorsqu'on veut les exploiter,

Digitized by Google

étant réduite à $\frac{1}{4}$ de son volume, marque 31° à l'aréomètre, et laisse facilement déposer du sulfate de magnésie mêlé de chlorure de sodium que l'on peut séparer par une opération spéciale en le dissolvant dans l'eau à la température de + 30° au maximum, pour éviter la formation de sel double; lorsque cette dissolution est opérée au moyen d'une solution de sel marin en quantité convenable pour qu'il y ait 2 équivalents de chlorure de sodium pour 1 de sulfate de magnésie, le mélange exposé à une température de — 2°, et à plus forte raison un peu plus basse, subit une double décomposition, d'où il résulte du sulfate de soude, du chlorure de magnésium et du chlorure de sodium, qu'on met en excès parce que le sulfate de soude est moins soluble dans l'eau chargée de ce sel :

$$2\,NaCl + MgO,\,SO^3 = NaO\,SO^3 + MgCl + NaCl.$$

La réaction n'est pas cependant aussi complète, car il n'y a jamais plus des $\frac{4}{5}$ du sulfate de magnésie qui soient décomposés. Dès que le sulfate de soude est cristallisé, il faut l'enlever; car, si la température s'élevait, les premiers sels le reformeraient.

Cette nouvelle eau-mère, soumise à son tour à l'évaporation spontanée, se réduit de nouveau de $\frac{2}{5}$ et marque 34°; on obtient un sulfate double de potasse et de magnésie en gros cristaux transparents, puis un chlorure double de potassium et de magnésium.

Le sulfate double de potasse et de magnésie peut être employé à la fabrication de la potasse factice; l'opération marche un peu plus difficilement qu'avec le sulfate de potasse seul. On peut s'en servir à la fabrication de l'alun, ce qui permet d'en retirer le sulfate de magnésie qui reste dans les eaux-mères, et ce serait le meilleur parti que l'on pût en tirer si tous les jours la consommation de l'alun ne diminuait pas, à cause de la substitution croissante du sulfate d'alumine.

Quant au chlorure double de ces deux métaux, on sépare les deux sels combinés par dissolution et concentration. Pendant la première période, le chlorure de potassium se dépose seul et sensiblement pur, puis c'est du chlorure double; aussi faut-il arrêter l'évaporation à propos : on ajoute de l'eau à l'eau-mère décantée; on recommence de la même manière, et l'eau-mère finale ne contient plus que du chlorure de magnésium, dont on peut retirer, ainsi que l'a proposé M. Balard, de la magnésie et de l'acide chlorhydrique.

Comme on le voit, par les perfectionnements résultant des travaux de M. Balard, on peut retirer tous les sels utiles que renferme

Digitized by Google

l'eau de mer, dont en outre on extrait, au moyen des dernières eaux-mères, des quantités notables de brome.

Dans les marais salants des côtes de la Méditerranée, le sel que l'on obtient est blanc et souvent en gros cristaux; mais, dans ceux des côtes de l'Océan, où l'atmosphère est souvent brumeuse et les pluies fréquentes, on enlève le sel du fond des tables salantes, à mesure qu'il se forme, au moyen de râbles de bois; ce qui fait que ce sel, toujours mêlé avec une petite quantité de terre, a une couleur grise d'où il tire son nom. Pour l'avoir blanc, il doit être dissous, et la dissolution est évaporée comme celle des eaux salées; mais comme le sel, à part la petite quantité de terre qu'il contient, est à peu près pur, il ne se forme pas de schlot, car le sel retiré des tables est mis en tas coniques que l'on recouvre de paille ou de varecks : l'eau-mère s'écoule, puis les sels déliquescents, dissous par l'humidité atmosphérique, sont entraînés à leur tour.

EXTRACTION DU SEL PAR LA GELÉE.

Dans les pays froids, on se sert aussi de marais salants pour exposer l'eau de mer ou des lacs salés à l'action du froid : à la température de — 5 ou — 6 degrés la congélation se produit, la glace n'est que de l'eau pure; l'eau qui se trouve au-dessous retient tous les sels. On la fait alors évaporer dans des chaudières. Le sel obtenu de cette manière est souvent très-impur.

Enfin, en basse Normandie, on extrait le sel depuis longtemps sans faire de marais salants, en lavant le sable salé que l'on enlève sur le bord de la mer. Pour faire cette opération, le sable est placé dans des caisses dont le fond est garni de paille : les planches du fond étant seulement assemblées, l'eau filtre au travers. Ce procédé est trop coûteux pour présenter de l'avantage, malgré la protection qu'on lui accorde.

Tous les sels que l'on trouve dans le commerce sont loin d'être de la même pureté; le plus estimé pour les salaisons est celui de Saint-Ubès, en Portugal : il n'est cependant pas plus pur que ceux d'Oléron et de l'étang de Berre, en France, et de Chester, en Angleterre. Il est probable que c'est à son état d'agrégation que ce sel doit la préférence qu'on lui donne, parce qu'il y a moins de déchet dans le transport.

Digitized by Google

LOCALITÉ.	Chlorure de sodium.	Chlorure de magnésium.	Sulfate de soude.	Sulfate de chaux.	Sulfate de magnésie	Matières insolubles.	Eau hygrométrique
Étang de Berre.....	99,12	»	»	0,39	0,44	0,05	»
Languedoc.....	98,70	0,26	»	1,00	»	0,04	»
Chester.....	98,60	1,10	»	1,20	»	0,10	»
Moutier.....	98,67	0,18	0,75	»	0,40	»	»
St-Ubès, 1re qualité.	95,19	»	»	0,56	1,69	»	2,45
Id. 2e *id.*	89,19	»	»	0,81	6,20	0,2	3,60
Id. 3e *id.*	80,09	»	»	3,57	7,27	0,2	8,36
Le Croisic.....	87,97	0,50	»	1,65	1,58	0,8	7,50
					Chlorure d'aluminium.		
Irkoutsk.....	91,49	2,05	2,76	»	2,60	2,60	»
Mer d'Okhotsk.....	77,60	1,66	13,60	»	6,20	»	»
Oustkout.....	74,84	3,57	15,20	»	1,17	1,17	»

M. Hess, à qui l'on doit les trois dernières analyses faites sur les sels de Russie, attribue les affections scorbutiques de ces contrées aux chlorures de magnésium et d'aluminium qu'ils contiennent, et qu'il serait facile de faire disparaître, ainsi que le sulfate de soude, en ajoutant de la chaux pendant l'opération, comme le conseille M. Dumas. On pourrait obtenir ensuite le sel presque pur, en raison de l'extrême solubilité et de la déliquescence du chlorure de calcium.

Souvent dans le commerce on falsifie le sel, non-seulement avec des substances inertes, mais encore avec des sels qui pourraient nuire à la santé publique. Ces fraudes sont punies beaucoup trop légèrement pour arrêter la cupidité. Les substances que l'on ajoute sont de la terre argileuse, ou du calcaire grisâtre, du gypse ou plâtre non cuit, du grès, des sels de vareck, contenant des bromures et iodures, du chlorure de potassium, des sels retirés des tonneaux de salaisons, du sulfate de soude, de l'alun, et enfin souvent on l'humecte seulement pour augmenter son poids : c'est la fraude la moins nuisible. La fraude se répète probablement à chaque main par lesquelles le sel passe. Les saulniers, à une certaine distance des salines, lorsqu'ils sont près du terme de leur voyage, font souvent quinze sacs de quatorze qu'ils ont à leur arrivée.

Les matières terreuses ajoutées sont faciles à déterminer en dissolvant un poids donné de sel, filtrant, lavant ce qui reste sur le

Digitized by Google

filtre taré que l'on pèse, après l'avoir séché à l'étuve; mais, si c'est du sulfate de chaux, il faut, pour en déterminer le poids avec exactitude, dissoudre le sel dans de l'eau saturée de plâtre, filtrer et laver le dépôt avec la même dissolution, puis sécher à une température qui n'atteigne pas + 50°; car, dès ce moment, le plâtre perd une partie de l'eau qui est naturellement combinée avec lui.

Les sels de vareck que l'on a pu ajouter se reconnaissent facilement par l'iode qu'ils contiennent, en ajoutant de l'eau amidonnée à la dissolution, et en faisant agir l'atmosphère seulement d'un flacon de solution de chlore. Le sulfate de soude se reconnaît par le chlorure de barium, qui forme alors un précipité; l'alun, par l'ammoniaque, qui donne un précipité gélatineux restant en suspension; le chlorure de potassium, par le chlorure de platine ou l'acide tartrique.

Les sels qui proviennent des salpêtriers contiennent toujours des nitrates; traités par l'acide sulfurique, après y avoir ajouté un peu de limaille de cuivre, ils donnent des vapeurs rouges, et, si leur quantité est trop faible pour être facilement distinguée, on peut mettre au-dessus du tube dans lequel on fait l'expérience un papier récemment coloré par de la teinture de *gayac* : il devient bleu, si ces vapeurs existent. Les sels provenant des salaisons se reconnaîtraient à l'odeur ammoniacale qu'ils répandent naturellement, et surtout lorsqu'on les chauffe avec une dissolution de potasse, s'ils n'ont pas été calcinés. Quant à l'eau ajoutée, le maximum que l'on ait trouvé dans les analyses de sels pris dans les salines est de 8,36. Toute quantité excédant cette proportion serait une fraude; on ne doit opérer la dessiccation que dans une étuve. Le chlorure de sodium est composé de :

Sodium.	39,31
Chlore.	60,69

Les usages du chlorure de sodium sont d'une grande importance, comme on l'a vu; aussi sa consommation est-elle considérable, même en dehors de l'emploi pour les aliments et la conservation des substances alimentaires. La fabrication de la soude artificielle en absorbe la plus grande proportion, celle du chlore n'en emploie que de faibles quantités comparativement, enfin la formation du vernis des poteries de grès n'en use que de très-faibles proportions. En médecine, on ne s'en sert que pour des bains de pieds, à la dose de 125 à 150 grammes, et pour des bains entiers, à la dose de 1 kilogramme.

Digitized by Google

BISULFATE DE CHLORURE DE SODIUM, $Na\,Cl,\ 2\ SO^3 =$ 138,5 ou 1730,4.

On obtient ce composé, comme celui du potassium, en mettant le chlorure de sodium parfaitement sec et en poudre en contact avec l'acide sulfurique anhydre; de même que son analogue, il est inaltérable à froid, mais, quand on le chauffe, il donne pour résultat du sulfate neutre de soude et un dégagement de chlore et d'acide sulfureux :

$$NaCl,\ 2\ SO^3 = NaO,\ SO^3 + Cl + SO^2.$$

Lorsque cette combinaison est au contact de l'humidité ou de l'eau, il y a immédiatement dégagement d'acide chlorhydrique et formation de bisulfate de soude :

$$NaCl,\ 2\ SO^3 + HO = NaO,\ 2\ SO^3 + HCl.$$

BROMURE DE SODIUM, $NaBr =$ 101,3 ou 1265,5.

Le bromure de sodium présente les mêmes caractères extérieurs que le chlorure; il cristallise en cubes anhydres lorsque la température est supérieure à + 30°; mais, à une température plus basse, il donne plus facilement des cristaux hydratés, en tables hexagonales, contenant 4 équivalents ou 26,37 pour 100 d'eau, selon M. Mitscherlich; il est sans usages, et est composé de :

Sodium.	22,7
Brome.	77,3
	100,0

IODURE DE SODIUM, $Na\,I =$ 148,3 ou 1865,4.

L'iodure de sodium peut cristalliser, comme le chlorure, en cubes anhydres; mais cela n'arrive que quand les cristaux se forment à une température d'au moins + 50°; ces cristaux sont déliquescents, facilement fusibles, et volatils au rouge, quoique moins facilement que l'iodure de potassium; il perd facilement de l'iode au contact de l'air, et devient alcalin; lorsque la cristallisation s'opère à une température plus basse, il prend, comme le bromure, la forme de tables hexagonales contenant de même 4 équivalents ou 20,23 pour 100 d'eau de cristallisation : ces cristaux sont cependant déliquescents.

Digitized by Google

C'est cette grande tendance de l'iodure de sodium à produire ces cristaux hydratés qui rend très-difficile l'obtention de l'iodure de potassium cristallisé nettement, quand la potasse dont on se sert pour le préparer contient des quantités sensibles de soude : on obvierait en partie à cet inconvénient en faisant cristalliser les eaux-mères à + 50°. Ce sel est très-soluble, à + 14°; 100 parties d'eau dissolvent 173 d'iodure de sodium : il est donc plus soluble que l'iodure de potassium, car à cette température 100 parties d'eau n'en prendraient que 139 parties. Il est soluble dans l'alcool. On pourrait l'employer aux mêmes usages médicaux que l'iodure de potassium; mais on préfère ce dernier, plus facile à faire cristalliser. Il est composé de :

Sodium.	15,51
Iode.	84,49
	100,00

On le prépare d'ailleurs, soit directement par la soude caustique et l'iode, soit, ce qui est préférable, en décomposant l'iodure de fer ou de zinc par le carbonate de soude. Il existe tout formé dans les eaux-mères de soude de varech.

Le sodium peut former avec le brome et l'iode plusieurs degrés de combinaisons, de la même manière que le potassium, mais ces produits n'ont pas été étudiés.

FLUORURE DE SODIUM, Na Fl = 41 ou 527.

Le fluor forme plusieurs combinaisons avec le sodium, ou plutôt le fluorure de sodium peut se combiner avec l'acide fluorhydrique, et produire ainsi un fluorhydrate de fluorure de sodium; il se combine de même avec les fluorures de bore, de silicium et même avec l'acide borique.

Le fluorure de sodium, quand il est pur, cristallise en cubes : cette cristallisation ne peut être obtenue bien nette que par l'évaporation spontanée; autrement, quand on concentre rapidement la liqueur, il se forme à la surface une croûte tapissée en dessous de petits cristaux peu distincts, blancs, très-durs. Si la dissolution contient un excès de carbonate de soude, les cristaux ont la forme de l'octaèdre régulier. Cette modification dans la cristallisation n'est pas la seule : lorsque ce sel a été obtenu en décomposant par la chaleur le silicofluorure de sodium, les cristaux prennent la forme du rhomboèdre, qui appartient à un système incompatible; mais ces cristaux repris

Digitized by Google

par l'eau prennent la forme cubique. Ce sel, en cristallisant par l'évaporation spontanée, produit aussi le phénomène de scintillation, comme plusieurs autres sels : ces étincelles d'un jaune clair sont très-facilement visibles dans l'obscurité. Tous ces cristaux sont anhydres.

Le fluorure de sodium fond difficilement, il faut une température élevée pour obtenir ce résultat, et il coule moins facilement que le verre ; on a vu, au contraire, que le chlorure assez facilement fusible coulait comme de l'eau. Il n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid ; 100 parties d'eau en dissolvent seulement 4 parties, et encore ne peut-on obtenir ce degré de solubilité qu'indirectement, en concentrant une dissolution plus étendue : aussi ce sel n'est-il pas hygrométrique comme le chlorure, et à plus forte raison pas déliquescent comme le bromure et l'iodure ; il faut même pour le dissoudre le réduire en poudre très-fine. L'alcool en dissout des traces.

Lorsqu'on chauffe au rouge le fluorure de sodium avec de l'acide silicique, le mélange fond très-bien, et plus facilement que le fluorure seul, sans qu'il y ait pour cela décomposition : c'est, pour ainsi dire, une dissolution d'acide silicique par fusion ; et, quand on traite par l'eau la masse refroidie et pulvérisée, on dissout le fluorure de sodium seul ; ce sel pourrait probablement être employé utilement pour attaquer les silicates dans les analyses.

On prépare facilement ce sel par l'action directe de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de soude, ou bien en faisant un mélange de silicofluorure de sodium et de carbonate de soude en poudre ; si l'on y ajoute ensuite assez d'eau pour faire une bouillie que l'on chauffe dans une capsule, il y a dégagement d'acide carbonique ; et, lorsque la réaction cesse, le tout se prend en masse qu'il faut ensuite pulvériser pour le traiter par l'eau à l'ébullition : il se dégage encore de l'acide carbonique ; on filtre la liqueur pour séparer l'acide silicique, qui ne forme pas gelée et ne se dissout pas, la première réaction ayant été opérée avec très-peu d'eau, ce qui est indispensable pour obtenir ce résultat. Le fluorure de sodium est composé de :

Sodium.	56,1
Fluor.	43,9
	100,0

Digitized by Google

HYDROFLUATE DE FLUORURE DE SODIUM, NaFl,HFl. = 60 ou 779,3.

Ce sel cristallise en rhomboèdres; il est assez facilement soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'eau froide : aussi une dissolution saturée à l'ébullition laisse-t-elle déposer par le refroidissement une grande quantité de petits cristaux transparents dont la forme est difficile à déterminer; mais, par l'évaporation lente, on obtient des rhomboèdres bien définis, anhydres. Lorsqu'on chauffe ces cristaux, ils abandonnent l'acide fluorhydrique, deviennent presque opaques sans changer de forme, il ne reste que du fluorure neutre.

On obtient ce produit en traitant une dissolution chaude de carbonate de soude par l'acide fluorhydrique en excès; la combinaison se dépose presque entièrement pendant le refroidissement, tandis que le fluorure simple, s'il s'en trouve faute d'une quantité suffisante d'acide, reste en dissolution, ce dernier étant aussi soluble à peu près à froid qu'à chaud. Il est composé de :

Fluorure de sodium.	68,1
Acide fluorhydrique.	31,9
	100,0

BOROFLUORURE DE SODIUM, $NaFl,BFl^3$ = 105,9 ou 1382,55.

Ce composé, que l'on nomme aussi *fluoborate de soude*, donne des cristaux incolores, en gros prismes rectangulaires transparents, inaltérables, anhydres, très-solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, rougissant le tournesol; lorsqu'on les chauffe au rouge, ils fondent; les cristaux conservent leur transparence jusqu'à ce qu'ils fondent, et laissent dégager un peu de fluorure de bore au rouge blanc : on obtient directement cette combinaison en traitant le fluorure de sodium par une dissolution aqueuse de fluorure de bore.

Lorsqu'on traite par l'eau bouillante un mélange de fluorure de sodium et de la moitié de son poids d'acide borique cristallisé, en évaporant doucement la liqueur filtrée on obtient de petits cristaux rhomboédriques, inaltérables par la chaleur, qui ont la composition que leur assigne la formule, c'est-à-dire :

Fluorure de sodium.	73,7
Acide borique monohydraté. . . .	26,3
	100,0

Digitized by Google

Ces cristaux ne s'effleurissent pas par la chaleur ; au rouge, ils fondent en dégageant un peu de fluorure de bore.

SILICOFLUORURE DE SODIUM, 3 NaFl, 2 $SiFl^3$ = 273,8 ou 3553,2.

On nomme aussi cet composé *fluosilicate de soude*. Il a beaucoup de ressemblance avec le sel analogue de potassium, mais il est beaucoup plus soluble que ce dernier ; sa solubilité augmente par la chaleur. Il se dépose aussi sous forme de gelée ; mais, en regardant celle-ci à la loupe, on aperçoit des grains cristallins réguliers, ce qui, comme dit Berzélius, pourrait faire distinguer la présence de la soude dans la potasse.

La dissolution bouillante abandonne par le refroidissement des cristaux un peu plus distincts, et l'on voit au microscope que ce sont des prismes hexaèdres, anhydres, qui fondent au rouge en perdant du fluorure de silicium ; le sel se solidifie alors.

On l'obtient de la même manière que celui de potassium ; il a le même aspect gélatineux, mais il se sépare plus facilement de la liqueur.

SULFURE DE SODIUM, Na Sn.

Le sodium et le soufre se combinent dans les mêmes proportions que le potassium ; on peut obtenir ces combinaisons de la même manière : on aura donc NaS, NaS^2, NaS^3, NaS^4, NaS^5. On se sert plus généralement des sulfures de potassium que de ceux de sodium, si ce n'est pour la teinture des cheveux. Dans ce cas, on préfère le monosulfure de sodium, qui se conserve mieux en dissolution incolore ; on se contentera donc de donner les poids de leurs équivalents et leur composition pour 100 :

MONOSULFURE.

NaS = 39 ou 487,2	Sodium.	58,97
	Soufre.	41,03
		100,00

Digitized by Google

Ce sulfure cristallise en lames hydratées dont la formule est NaS, 9 HO, ce qui fait 67,2 pour 100 d'eau :

Bisulfure.

$NaS^2 = 55$ ou 687,2	Sodium.	41,81
	Soufre.	58,19
		100,00

Trisulfure.

$NaS^3 = 71$ ou 887,2	Sodium.	32,39
	Soufre.	67,61
		100,00

Quadrisulfure.

$NaS^4 = 87$ ou 1087,2	Sodium.	26,43
	Soufre.	73,57
		100,00

Quintisulfure.

$NaS^5 = 103$ ou 1287,2	Sodium.	22,33
	Soufre.	77,67
		100,00

Leurs dissolutions exposées à l'air se comportent de même que celles des sulfures de potassium en absorbant l'oxygène, et donnent des sulfites, hyposulfites, etc.

Les séléniures et tellurures sont probablement semblables à ceux que forme le potassium; ils n'ont pas été étudiés.

CARBURE DE SODIUM.

Lorsqu'on prépare le sodium par le procédé de M. Brunner, le métal est combiné avec du carbone, et doit être distillé pour en être séparé : cette combinaison, sans usages, a l'éclat métallique, et se comporte à peu près comme le métal pur ; sa composition n'a pas été déterminée.

CYANURE DE SODIUM, Na,C^2N ou Na,Cy = 49 ou 612,2.

Le cyanure de sodium présente les mêmes caractères que celui de potassium ; il se prépare de la même manière ; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau ; sa dissolution ne donne que très-difficilement des cristaux réguliers ; par l'évaporation, la liqueur se

Digitized by Google

prend en masse ; il est insoluble dans l'alcool ; lorsqu'il est humide, il s'altère facilement au contact de l'air, et finit par se changer en carbonate. On le prépare comme celui de potassium, qu'on lui préfère pour la dorure, parce qu'on l'obtient au moyen du prussiate de potasse, que l'on prépare en grand. Le cyanure de sodium est composé de :

Sodium.	46,93
Cyanogène.	53,07
	100,00

SULFOCYANURE DE SODIUM, Na,CyS^2 = 81 ou 1012,2.

Le sulfocyanure de sodium cristallise en rhomboèdres anhydres, hygrométriques, beaucoup plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid, solubles dans l'alcool. C'est au moyen de cette dissolution qu'on obtient plus facilement les cristaux. Ce sel s'obtient par le même moyen que le sulfocyanure de potassium. Il est composé de :

Sodium.	28,39
Cyanogène.	32,09
Soufre.	39,52
	100,00

Le sulfocyanure de sodium pourrait servir aux mêmes usages que celui de potassium, comme réactif ; mais on ne prépare habituellement que ce dernier au moyen du prussiate de potasse, qui est très-abondant dans le commerce.

PHOSPHURE DE SODIUM.

Le phosphure de sodium est solide, brun-marron, terne, friable ; lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle et se change en phosphate ; au contact de l'eau, il se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré ; il reste de l'hypophosphite de soude. On peut l'obtenir directement en chauffant dans une cloche courbe pleine de gaz nitrogène du sodium avec du phosphore : l'excès de phosphore se volatilise ; dans ce cas, le phosphure est seul, mais, si on le prépare au moyen du carbonate de soude sec et du phosphore, on n'a qu'un mélange de phosphate et de phosphure. Sa composition n'a pas été déterminée.

Digitized by Google

ARSÉNIURE DE SODIUM.

L'arsenic, chauffé avec de l'hydrate de soude, comme avec de l'hydrate de potasse, décompose l'alcali et l'eau ; il se dégage de l'hydrogène seulement, car la température est trop élevée pour que l'hydrogène arséniqué, s'il se forme, puisse se conserver ; il se produit en même temps de l'acide arsénieux qui se combine avec une portion de l'alcali ; une autre partie de l'arsenic se combine avec métal de la portion d'alcali réduite. Par la transformation subséquente de l'arsénite en arséniate, la proportion d'arséniure est toujours peu considérable : elle colore la masse fondue en gris, et ne dégage que très-peu d'hydrogène arséniqué au contact de l'eau. Sa composition n'est pas connue.

On peut l'obtenir directement par le sodium et l'arsenic, en s'y prenant comme pour le phosphure et en décomposant l'hydrogène arséniqué par le sodium. Dans la première de ces deux réactions, il y a dégagement de chaleur et de lumière ; l'arséniure qui en résulte est brun-marron ; sa composition n'est pas connue : mais dans ce cas l'arséniure, étant seul, dégage une grande quantité d'hydrogène arséniqué, lorsqu'on l'humecte seulement avec un peu d'eau, qui le fait déliter à peu près comme la chaux : il y a production de chaleur, et il se forme en même temps de la soude, de l'arséniate de soude et de l'arsenic réduit, qui se retrouve en poudre grise ; c'est en examinant l'arséniure de potassium préparé de cette manière que Gehlen mourut, après quelques jours des plus cruelles souffrances.

NITRATE DE SOUDE, $NaO, NO^5 = 85$ ou 1062,2.

Le nitrate de soude se trouve dans la nature en masses considérables formant une couche d'une épaisseur variable, qui occupe une surface d'environ 1,600 kilomètres carrés. Si la localité n'était pas si éloignée de la mer et si dépourvue de voies de communication et de ressources, on l'obtiendrait à un prix très-bas ; mais le transport se fait à dos de mulets, qui doivent porter l'eau et les vivres aux ouvriers en allant chercher leur chargement.

Ce sel est très-soluble, difficilement cristallisable en rhomboèdres dont les angles présentent peu de différence, ce qui les rapproche du cube ; aussi lui a-t-on donné le nom de *nitre cubique*. Ces cristaux

Digitized by Google

sont anhydres; sa solubilité présente des anomalies, d'après M. Marx, qui en a dressé le tableau suivant :

100 parties d'eau	à	— 6°	en dissolvent.	.	63,1
» »	à	0°	»		80,0
» »	à	+ 10°	— »		22,7
» »	à	+ 16°	— »		55,0
» »	à	+ 121	— »		224,8

Cette dernière température est celle de l'ébullition de la liqueur saturée. Ce sel est un peu déliquescent, ce qui empêche de l'employer pour la fabrication de la poudre; on s'en sert cependant pour les feux d'artifice, parce qu'un mélange de 5 de nitrate de soude, 1 de soufre et 1 de charbon donne une flamme d'un beau jaune orangé et brûle lentement.

On peut obtenir ce sel directement; on se sert cependant de préférence, maintenant, de celui qui arrive de l'Amérique du Sud, en le purifiant, car sa composition varie selon qu'il était purifié ou brut quand on l'a expédié; ce qu'il a de remarquable est la présence constante de l'iode, en quantité très-faible, il est vrai, mais que l'on retire toutefois avantageusement dans les usines où l'on emploie ce sel à la fabrication du nitrate de potasse en traitant les eaux-mères convenablement. Les analyses suivantes, qui sont citées dans le traité de Berzélius, montrent combien sa composition varie :

SUBSTANCES.	NOMS DES AUTEURS DES ANALYSES.			
	HAYES.	HOFFSTETTER	LECANU.	WITTSTEIN.
Nitrate de soude.....	64,98	94,291	96,698	99,693
Chlorure de sodium..	28,69	1,990	1,302	0,367
Iodure de sodium....	0,63	»	»	»
Sulfate de potasse....	»	0,239	»	»
Sulfate de soude.....	3,00	»	»	»
Nitrate de potasse....	»	0,426	»	»
Nitrate de magnésie..	»	0,853	»	»
Résidu insoluble.....	2,60	0,203	»	»
Eau.....	»	1,993	2,000	»
	99,90	100,000	100,000	100,000

L'énorme différence que l'on voit entre les quantités de chlorure

Digitized by Google

de sodium qui se trouvent dans la première et les trois dernières doit provenir de la localité. En effet, j'ai été chargé d'examiner une masse saline provenant du voisinage du gisement de nitrate de soude, et qui est disposée de même ; c'est un mélange de 70 de chlorure de sodium et de 30 de sulfate de soude environ, souillés de parties terreuses et contenant de l'eau hygrométrique. La première analyse est la seule qui fasse mention de l'iode ; la quantité qui s'y trouve est toujours si petite que les réactifs les plus sensibles ont quelquefois peine à le faire découvrir, et peut-être les trois derniers expérimentateurs ne l'ont-ils pas cherché.

Ce nitrate de soude est d'une grande utilité dans les arts ; il sert à la fabrication de l'acide nitrique, dont il produit une quantité sensiblement plus considérable que le nitrate de potasse, l'équivalent de la soude étant moins pesant, ce qui a été remarqué à l'article de la fabrication de cet acide. Il sert aussi à la fabrication du nitrate de potasse, au moyen d'une réaction de double décomposition, en faisant réagir le chlorure de potassium sur le nitrate de soude :

$$NaO, NO^5 + KCl = NaCl + KO, NO^5.$$

On dissout les deux sels ensemble ; et l'on concentre la liqueur par l'ébullition. Le chlorure de sodium, n'étant pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose pendant l'évaporation ; on l'enlève à mesure qu'il se sépare, et, quand la dissolution est assez concentrée, on la coule dans les cristallisoirs, pour laisser déposer le nitre par le refroidissement.

Les salpêtriers le préparent en ajoutant du sulfate de soude aux lessives qui contiennent le nitrate de chaux, ce qui produit du nitrate de soude et du sulfate de chaux ; puis ils décomposent le nitrate de soude par le chlorure de potassium. Il est composé de :

Soude.	36,6
Acide nitrique.	63,4
	100,0

NITRITE DE SOUDE, $NaO, NO^3 = 69$, ou 862,2.

Le nitrite de soude cristallise en rhomboèdres anhydres qui sont inaltérables à l'air : il n'est pas déliquescent, mais il est cependant très-soluble dans l'eau. On obtient ce sel de la même manière que le nitrite de potasse ; il est sans importance.

Digitized by Google

CHLORATE DE SOUDE, NaO, ClO^5 = 106,5 ou 1330,4.

Le chlorate de soude cristallise comme celui de potasse, mais beaucoup plus difficilement, parce qu'il est extrêmement soluble dans l'eau, dont 100 parties en dissolvent 33 à la température ordinaire; il est un peu plus soluble à chaud. On trouve quelquefois des cristaux tétraèdres. On n'obtient des cristaux de cette dissolution que lorsqu'on l'a réduite à l'état sirupeux. Le chlorate de soude est aussi très-soluble dans l'alcool et est un peu hygrométrique.

La chaleur le décompose après l'avoir fondu; il y a dégagement d'oxygène, et le résidu salin, qui devrait être du chlorure de sodium pur, est cependant presque toujours alcalin; ce qui tient probablement à ce qu'il est très-difficile de le purifier par cristallisation, à cause de sa grande solubilité.

On peut le préparer : 1° en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution concentrée de carbonate de soude; mais il est difficile de le séparer complétement du chlorure de sodium et du carbonate de soude qui peut exister encore dans la liqueur; 2° en neutralisant le carbonate de soude par l'acide chlorique; ce procédé, s'il n'était pas si coûteux, pourrait servir à déterminer la quantité de soude qui se trouve dans une potasse du commerce; 3° en traitant une dissolution bouillante de 9 parties de chlorate de potasse par une autre de 1 partie de silicofluorure de sodium; 4° enfin en traitant la dissolution bouillante de 1 équivalent de chlorate de potasse par celle de 1 équivalent de bitartrate de soude; ce procédé est celui qui donne le meilleur résultat. Ce sel est sans usages; il est composé de :

Soude.	29,1
Acide chlorique.	70,9
	100,0

PERCHLORATE DE SOUDE, NaO, ClO^7 = 122,5 ou 1530,4.

Le perchlorate de soude diffère essentiellement de celui de potasse par son extrême solubilité; il est même déliquescent, très-soluble dans l'alcool : aussi l'acide perchlorique est-il l'un des réactifs les plus précieux pour séparer ces deux bases. On peut cependant l'obtenir cristallisé; il se présente sous forme de lames minces transparentes. On l'obtient de la même manière que le perchlorate de po-

Digitized by Google

tasse, et il est facile de le débarrasser du chlorure de sodium qui s'y trouve mêlé. Il est composé de :

Soude.	25,3
Acide perchlorique.	74,7
	100,0

HYPOCHLORITE DE SOUDE, NaO, ClO = 74,5 ou 930,4.

L'hypochlorite de soude ne peut être obtenu pur que directement, en neutralisant le carbonate de soude par l'acide hypochloreux ; mais il est sans usages dans cet état. A l'état de mélange avec le chlorure de sodium, il constitue le *chlorure de soude*, qui a souvent été désigné par le nom de *liqueur de Labarraque*. Il est décolorant et désinfectant, comme toutes les combinaisons analogues ; il n'est employé que dans ces deux buts. On l'obtient ainsi de plusieurs manières : 1° En décomposant 1 partie de chlorure de chaux par 2 de carbonate de soude cristallisé et 45 d'eau : il se forme du carbonate de chaux que l'on sépare en filtrant ; la liqueur contient le mélange d'hypochlorite et de chlorure. 2° M. Labarraque obtenait sa préparation en faisant passer, à travers la dissolution de 15 parties de carbonate de soude cristallisé dans 40 d'eau, le chlore produit par l'action de 6 parties d'acide chlorhydrique sur 2 de peroxyde de manganèse. Cette formule de préparation est mauvaise, en ce que tous les peroxydes de manganèse du commerce sont loin de donner la même quantité de chlore ; si ces 2 parties représentent du peroxyde de manganèse pur, et que celui dont on doit se servir n'en représente que 75, 60, ou même 45 pour 100 de son poids, ce qui arrive souvent dans le commerce, ce ne sont plus 2 parties seulement d'oxyde de manganèse qu'il faudra prendre pour les 6 d'acide chlorhydrique, mais 2,66, 3,33, ou 4,44.

Par ces deux moyens on obtient le chlorure de soude en dissolution ; si on l'évapore rapidement, on l'obtient en aiguilles groupées en rayons. Lorsqu'on veut l'obtenir solide, on humecte du bicarbonate de soude en poudre avec son poids d'eau, et l'on fait passer à travers la masse un courant de chlore gazeux tant qu'il est absorbé. Il est nécessaire de ne faire passer le gaz que très-lentement ; il est bon même de refroidir le vase dans lequel on fait cette opération. Le résidu sensiblement sec que l'on obtient est toujours un mélange d'hypochlorite et de chlorure contenant souvent un peu de bicarbonate de soude qui a échappé à la réaction.

Digitized by Google

On emploie souvent ce composé pour le blanchiment à la place de l'eau de Javelle ; il remplit le même but exactement. En médecine on s'en sert pour humecter les compresses que l'on met sur les plaies, les brûlures, etc., de préférence au chlorure de chaux. On s'en sert aussi avec succès pour le traitement des fièvres typhoïdes, et probablement il donnerait les mêmes résultats avantageux pour toutes les affections putrides.

BROMATE DE SOUDE, $NaOBrO^5$ = 149, 3 ou 1865,5.

Ce sel, très-soluble dans l'eau, cristallise, suivant M. Loewig, en prismes à 4 pans très-déliés contenant de l'eau de cristallisation, lorsqu'on opère la cristallisation à + 4° dans les circonstances ordinaires. M. Mitscherlich l'a obtenu de la même forme que le bromate de potasse et anhydre; il est beaucoup plus soluble que ce dernier, car, à + 15°, 100 parties d'eau en dissolvent 37. Les cristaux hydratés sont efflorescents. Ce sel est fusible et décomposable par la chaleur, et s'obtient facilement par l'action du brome sur une dissolution de soude caustique : il est sans usages, et est composé de :

Soude.	20,76
Acide bromique.	79,24

IODATE DE SOUDE, NaO, IO^5 = 196,3 ou 2465,4.

L'iodate de soude, comme le bromate, donne des cristaux anhydres et des cristaux hydratés, selon les circonstances de température pendant lesquelles ils se forment. Les cristaux peuvent contenir 2, 4, 6, 10, 12 et 16 équivalents d'eau de cristallisation, selo MM. Rammelsberg, Penny et Millon. Lorsque la cristallisation s'opère à + 70°, on obtient les cristaux anhydres. Les cristaux à 6 équivalents d'eau sont des octaèdres volumineux : on l'obtient ainsi à + 20°. Tous les cristaux hydratés, excepté ceux à 2 équivalents d'eau, s'effleurissent dans l'air desséché par l'acide sulfurique, et sont ramenés à 2 équivalents d'eau. Les formes varient nécessairement avec les proportions d'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 7,3 de ce sel, qui est insoluble dans l'alcool.

L'iodate de soude fond lorsqu'on le chauffe, puis se décompose

Digitized by Google

en donnant de l'oxygène et un peu d'iode. Le résidu est de l'iodure de sodium contenant un peu de soude, à laquelle il doit sa réaction alcaline.

On obtient ce sel par l'action de l'iode sur la soude caustique; il se forme en même temps de l'iodure qui, beaucoup plus soluble, peut en être séparé facilement. M. Liebig conseille de traiter l'iode mêlé de 10 fois son poids d'eau par un courant de chlore jusqu'à ce que tout l'iode soit dissous ; on ajoute alors du carbonate de soude : il se forme du chlorure de sodium, un peu d'iodate de soude; une grande partie de l'iode mis en liberté se dépose; on le traite de même jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en acide iodique ; ce procédé est très-bon, mais trop long. Quand la transformation est achevée, on concentre la liqueur, que l'on traite par l'alcool, qui retient le chlorure et précipite l'iodate. Ce sel, sans usages, est composé de :

Soude.	15,8
Acide iodique.	84,2
	100,0

Selon M. Rammelsberg, il existerait un iodate acide que l'on peut obtenir en traitant l'iodate neutre par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour neutraliser la moitié de la soude. M. Millon prétend qu'il y a des iodates acides à divers degrés, mais si solubles que l'on ne peut les obtenir qu'en masses gommeuses.

PERIODATE DE SOUDE, $NaO, IO^7 = 212,3$, ou 2665,4.

L'acide periodique forme deux combinaisons avec la soude : le periodate neutre ; cristallise facilement : les cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air, incolores ; on l'obtient en neutralisant le periodate bibasique au moyen de l'acide iodique ; il est sans usages et composé de :

Soude.	19,31
Acide periodique. . .	80,69
	100,00

Digitized by Google

PERIODATE BIBASIQUE, $(NaO)^2, IO^7 = 243,3$ ou $3052,6$.

Cette combinaison est très-peu soluble dans l'eau froide; assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne, par le refroidissement, en petits cristaux contenant 3 équivalents d'eau : on peut facilement les éliminer par la chaleur du rouge naissant, qui est sans action sur le sel lui-même. Il ne perd tout son oxygène qu'à une très-forte chaleur rouge; à la température du ramollissement du verre, il n'abandonne que 6 de ses 9 équivalents d'oxygène : il reste donc $2\,Na + 3O + I$, que l'on peut grouper ainsi : $NaO + NaO,IO$, c'est-à-dire un mélange de soude et d'hypoiodite de soude ou un hypoiodite bibasique plus probablement $(NaO)^2IO$. Cette combinaison est sensiblement alcaline et détruit les couleurs végétales, mais avec moins d'énergie que les hypochlorites; ce qui tient peut-être à son peu de solubilité dans l'eau froide. La dissolution se comporte d'ailleurs comme eux, quand il est humide, au contact de l'air, dont l'acide carbonique se combine avec la soude; l'acide hypoiodique, en se décomposant, laisse de l'iode à la surface.

On obtient le sous-periodate en dissolvant dans l'eau 1 équivalent d'iodate de soude et 3 d'hydrate de soude, et en faisant ensuite passer à travers la dissolution un courant de chlore jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé :

$$NaO,IO^5 + 3\,NaO + 2\,Cl = (NaO)^2,IO^7 + 2\,Na\,Cl.$$

SULFATES DE SOUDE.

L'acide sulfurique forme trois combinaisons avec l'acide sulfurique : le sulfate neutre NaO,SO^3, le bisulfate $NaO,2SO^3$, et un autre sulfate acide $3\,NaO,4SO^3,3HO$, que l'on pourrait considérer comme un sulfate sesquibasique si les 3 équivalents d'eau étaient comptés comme de l'eau basique. Les deux premiers ont seuls de l'importance, et celui qui est neutre beaucoup plus que le bisulfate.

SULFATE NEUTRE DE SOUDE, $NaO,SO^3 = 71$ ou $887,2$.

Le sulfate neutre de soude se trouve, dans la nature, en dissolution dans quelques eaux minérales qui contiennent toujours avec lui du chlorure de sodium; on l'a trouvé anhydre aux environs de

Digitized by Google

Madrid, et en cristaux mêlé au gypse en Suisse, dans le canton d'Argovie; on le trouve aussi combiné avec d'autres sulfates dans quelques mines de sel gemme, dans l'eau des mers et des sources salées.

Le sulfate de soude a été découvert par Glauber : sa belle cristallisation lui avait fait donner le nom de *sel admirable de Glauber*. Dans toute opération de chimie on se propose d'obtenir spécialement un certain produit; le résidu de l'opération était jadis considéré comme inutile : on le nommait *caput mortuum*, s'imaginant que l'on n'en pouvait rien tirer. Glauber, raisonnant mieux, pensa que, puisque l'on employait deux corps particuliers dans la réaction, il en devait résulter deux autres, et qu'après avoir traité le sel marin par l'huile de vitriol, que nous nommons maintenant *acide sulfurique*, pour avoir l'acide chlorhydrique ou esprit de sel, on devait trouver dans le résidu un produit du même genre que le sel marin. Après avoir calciné son *caput mortuum*, il le traita par l'eau bouillante, et la liqueur filtrée lui donna par le refroidissement une masse de beaux cristaux : c'était le sulfate de soude. C'est qu'en effet, dans toute réaction de ce genre, on doit obtenir deux produits, dont l'un est le principal et l'autre l'accessoire : le sulfate de soude était alors l'accessoire, et l'esprit de sel le principal. On n'obtenait ce sel que pour avoir l'acide chlorhydrique ; maintenant les rôles sont renversés : le sulfate de soude est le principal, et l'acide chlorhydrique l'accessoire, qui est perdu souvent faute d'emploi des énormes quantités obtenues en préparant les masses de sulfate de soude que l'on est obligé de fabriquer pour la préparation de la soude artificielle.

Le sulfate de soude est incolore, inodore : sa saveur est salée, puis amère et assez désagréable. Lorsqu'on le chauffe à une forte chaleur rouge, il fond sans éprouver d'altération, et ne se volatilise pas; sa solubilité dans l'eau présente de singulières anomalies : elle est très-faible à 0^0, elle augmente ensuite progressivement jusqu'à $+ 33^o$, et décroît ensuite jusqu'au point de l'ébullition, qui a lieu à $+ 103^o,17$. Gay-Lussac a déterminé exactement cette solubilité aux diverses températures, pour en tracer la courbe dans le tableau de solubilité des principaux sels, et l'a calculée tant pour le sel anhydre que pour le sel cristallisé, qui contient 10 équivalents d'eau; il a obtenu les résultats suivants :

Digitized by Google

TEMPÉRATURE observée.	Sulfate de soude anhydre dissous dans 100 parties d'eau.	Sulfate de soude à 10 équivalents d'eau dissous dans 100 parties d'eau.
0°	5,02	12,17
11°,67	10,12	26,38
13 ,30	11,74	31,33
17 ,91	16,73	48,28
25 ,05	28,11	99,48
28 ,76	37,35	161,53
30 ,75	43,05	215,77
31 ,84	47,37	270,22
32 ,73	50,65	322,12
33 ,88	50,04	312,11
40 ,15	48,78	291,44
45 ,04	47,81	276,91
50 ,40	46,82	262,35
59 ,79	45,42	244,30
70 ,61	44,35	229,70
84 ,42	42,96	217,30
103 ,17	42,65	210,20

On voit par ce double tableau que l'anomalie ne consiste pas seulement dans un maximum de solubilité à + 32°, 73, mais encore dans la différence très-grande qui existe entre la solubilité du sel anhydre et celle du sel hydraté à ce maximum, qui a cependant lieu au même degré de chaleur pour les deux. En effet, ce maximum est seulement 10 fois plus grand à cette température comparativement à la solubilité à 0° pour le sel anhydre et presque 26 fois pour le sel cristallisé, et la décroissance est de même proportionnellement plus grande dans le sel hydraté de 32°,73 à 103°,17, car c'est dans le rapport de 1,5 à 1,1. Enfin on se rappelle l'expérience de Gay-Lussac sur la non-cristallisation d'une dissolution saturée de ce sel dans certaines circonstances.

La solubilité de ce sel étant beaucoup plus grande à chaud qu'à froid, il est très-facile d'en obtenir des cristallisations qui vers + 15° donnent des prismes à 4 ou à 6 faces, souvent terminés par un pointement à 4 faces ; les faces des prismes sont couvertes de stries parallèles à l'axe ; ces cristaux contiennent 10 équivalents d'eau ou 55,77 pour 100. Lorsqu'ils sont exposés à l'air sec, ils s'effleurissent

Digitized by Google

et se réduisent en une poudre blanche anhydre : ces cristaux, exposés à la chaleur, fondent dans leur eau de cristallisation. Pour obtenir une belle cristallisation de ce sel, il faut concentrer la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 22° à l'aréomètre de Baumé.

Si l'on sature la dissolution à + 33, qu'on élève ensuite la température à + 40° et qu'on l'y maintienne, il se forme des cristaux volumineux, anhydres, qui, exposés à l'air, s'effleurissent aussi; mais, dans ce cas, le sel absorbe l'eau de l'atmosphère et constitue un hydrate particulier.

Si la cristallisation du sulfate de soude s'opère au-dessous de + 10°, on a de même des prismes à 4 faces, comprimés et terminés par un biseau : ces cristaux ne contiennent que 8 équivalents d'eau, ou 50,25 pour 100. Si on les expose à une température un peu supérieure à + 15°, ils deviennent opalins et contiennent alors un mélange de 10 de sel anhydre et de 90 de sel à 10 équivalents d'eau.

Le sulfate de soude est un peu soluble dans l'alcool, sa solubilité y est d'autant plus grande qu'il est plus hydraté; quand sa densité n'est que 0,85, il n'en dissout que des traces à peine sensibles si le sel est anhydre.

Le sulfate de soude se retire des eaux-mères des marais salants, comme il a été dit en parlant du traitement de ces eaux à l'article du chlorure de sodium; mais jusqu'ici la plus grande partie du sulfate de soude a été obtenue pour les arts en traitant le sel marin par l'acide sulfurique, soit pour recueillir l'acide chlorhydrique, et alors dans des cylindres de fonte, soit en négligeant au moins en grande partie cet acide : alors l'opération se fait dans des fours à réverbère d'une construction particulière, qui seront décrits, ainsi que toute l'opération, à l'article de la fabrication de la soude artificielle.

On obtient enfin le sulfate de soude au moyen du chlorure de sodium et du sulfate de fer; le mélange est composé de 73 de sel marin et de 172 de sulfate de fer, tous les deux en poudre; on fait des tas que l'on arrose, et au bout de quelques jours la réaction a produit du chlorure de fer et du sulfate de soude, $NaCl + FeO, SO^3 = NaO, SO^3 + FeCl$. Ces deux sels sont également solubles et ne pourraient être séparés complétement; on chauffe le mélange humide sur la sole d'un four à réverbère; l'eau et le chlorure de fer réagissent l'un sur l'autre; lorsque la température s'élève, il se produit de l'acide chlorhydrique qui se dégage, et de l'oxyde de fer qui reste mêlé au sulfate de soude $FeCl + HO = FeO + HCl$; ce

Digitized by Google

protoxyde de fer se change naturellement en peroxyde par le contact de l'air qui arrive dans le four; lorsque l'opération est bien conduite, si l'on renouvelle les surfaces convenablement, tout le chlorure de fer est décomposé; mais ce résultat absolu s'obtient difficilement. Quand l'opération est terminée on défourne, et par un lessivage on dissout le sulfate de soude et laisse l'oxyde de fer seul. On évapore les liqueurs jusqu'à ce que, bouillantes, elles marquent 30° de l'aréomètre. Par le refroidissement on obtient le sulfate de soude cristallisé presque pur; les eaux-mères, concentrées de nouveau, donnent une nouvelle cristallisation qui est un peu souillée de chlorure de fer.

Dans quelques-unes des usines où l'on obtient l'acide sulfurique par le grillage des pyrites, le résidu contient : 1° du sulfure de fer qui a échappé à la combustion, 2° du sulfate de fer et du sulfate de cuivre si la pyrite est cuivreuse, 3° de l'oxyde de fer. Si la pyrite était cuivreuse, on commencerait par faire déposer le cuivre, comme à Chessy, à Framont, et en Suède , par cémentation, au moyen de ferrailles. Le résidu est mêlé, humide, avec du sel marin en proportion convenable; on mêle 2 parties de pyrite grillée et 1 de chlorure de sodium : il faut dix-huit heures de feu pour terminer l'opération.

On chauffe, après quelques jours de contact, sur la sole d'un four à réverbère à foyers latéraux; le soufre, en brûlant, donne de l'acide sulfureux, qui au contact de l'oxyde de fer se change en acide sulfurique et produit du sulfate : la réaction se passe alors comme dans l'exemple précédent; comme à la fin de l'opération il n'y a plus d'eau, il n'y a plus formation d'acide chlorhydrique, mais dégagement de chlore en quantité considérable.

Le sulfate de soude sert à la fabrication du verre à vitre pour une certaine proportion; il sert principalement à fabriquer la soude; dans les laboratoires on l'emploie comme réactif; enfin la médecine s'en sert comme d'un purgatif, à la dose de 30 à 60 grammes. On l'associe souvent à quelques autres sels; ainsi, sous le nom d'*eau fondante*, on prépare une dissolution composée de :

Sulfate de soude cristallisé.	55,000 grammes.
Nitrate de potasse.	0,500
Émétique.	0,025
Eau.	1,000,000 ou 1 litre.

On filtre la dissolution, que l'on boit par verrées, comme purgatif. Beaucoup d'eaux minérales en contiennent, et quelques-unes en

Digitized by Google

quantité assez considérables : les eaux de Balaruc, de Bourbonne, de Carslbad, de Pulna, etc. Le sulfate de soude est composé de :

Soude.	43,67
Acide sulfurique. . .	56,33
	100,00

BISULFATE DE SOUDE, $NaO, 2SO^3 = 111$ ou 1387,2.

Ce bisulfate est susceptible de cristalliser en prismes qui contiennent 3 équivalents d'eau ou 19,5 pour 100, d'après M. Mitscherlich. Ces cristaux sont déliquescents ; ce sel est extrêmement soluble ; l'eau en dissout la moitié de son poids à froid et beaucoup plus à chaud, ce qui rend facile la cristallisation. Lorsqu'on chauffe les cristaux dans un creuset, ils fondent dans leur eau, dont ils peuvent facilement perdre les $\frac{2}{3}$; le troisième équivalent d'eau peut être aussi éliminé, mais il faut élever la température au rouge brun : le sel fond alors de la fusion ignée ; il peut être coulé en plaques, et présente alors l'aspect des hydrates de potasse ou de soude. Ce sel sert à préparer l'acide sulfurique anhydre, en le chauffant au rouge-cerise dans une cornue de grès munie d'un récipient convenable.

On l'obtient facilement en ajoutant à 1 équivalent de sulfate neutre 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté, ou à 10 parties de sulfate de soude anhydre 7 d'acide sulfurique à 66°. On chauffe légèrement dans un creuset, pour éviter le boursouflement dû au dégagement de l'eau de l'acide ; on élève graduellement la température pour fondre la masse et la couler quand la fusion est devenue tranquille. Si l'on traite ce sel par 1 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'eau bouillante, la liqueur filtrée cristallise. Il est probable que ce sel réagirait plus facilement que le bisulfate de potasse sur le bicarbonate de soude pour la préparation des eaux gazeuses dans les appareils portatifs. Il est composé de :

Soude.	27,9
Acide sulfurique.	72,1
	100,0

Le sulfate de soude, dont la formule est $3\,NaO, 4\,SO^3, 3\,HO$, s'obtient en traitant 3 équivalents de sulfate de soude sec par un 1

Digitized by Google

d'acide sulfurique, c'est-à-dire 22 de sulfate de soude sec par 5 d'acide sulfurique à 66° en poids; il attire l'humidité de l'air; il est très-soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, et donne des cristaux réguliers.

SULFITE DE SOUDE, $NaO, SO^2 = 63$ ou 7,872.

Le sulfite neutre de soude a une réaction alcaline; on l'obtient en saturant d'acide sulfureux la moitié d'une dissolution de carbonate de soude pur, ce qui produit un bisulfite auquel on ajoute la moitié de la dissolution de carbonate mise en réserve; ce sel cristallise en prismes obliques qui contiennent 10 équivalents ou 58,69 pour 100 d'eau; ces cristaux sont transparents; lorsqu'on les chauffe ils fondent dans leur eau de cristallisation, l'eau s'évapore, et, si l'on continue à chauffer, une partie de l'acide sulfureux se dégage. Ce sel n'a d'usage que dans les laboratoires; il est composé de :

Soude.	48,25
Acide sulfurique.	51,35

BISULFITE DE SOUDE, $NaO, 2SO^2 = 95$ ou 1187,2.

Ce sel cristallise facilement; les cristaux sont opaques et doivent contenir 1 équivalent d'eau ou 8,65 pour 100; cependant M. Muspratt en a trouvé 10,67 ou environ 1 $\frac{1}{4}$ équivalent. Les cristaux décrépitent par la chaleur, perdent leur eau et une partie de l'acide sulfureux; cet acide se dégage même en partie à l'air. Le sulfite neutre et le bisulfite en dissolution absorbent l'oxygène de l'air, et se changent, le premier en sulfate neutre n'ayant plus de réaction alcaline, le second en bisulfate prenant la réaction acide qu'il n'offrait pas quand il était bisulfite.

Le bisulfite se prépare dans les laboratoires en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans un appareil de Woolf contenant une dissolution de carbonate de soude. Ce sel est employé en grand dans les arts pour détruire le chlore dans les matières qui ont été soumises à son action, comme pour le blanchiment du linge, des pâtes de papier : on doit alors le préparer en plus grande quantité; c'est ce

Digitized by Google

que l'on fait au moyen de diverses dispositions, dont nous donnons

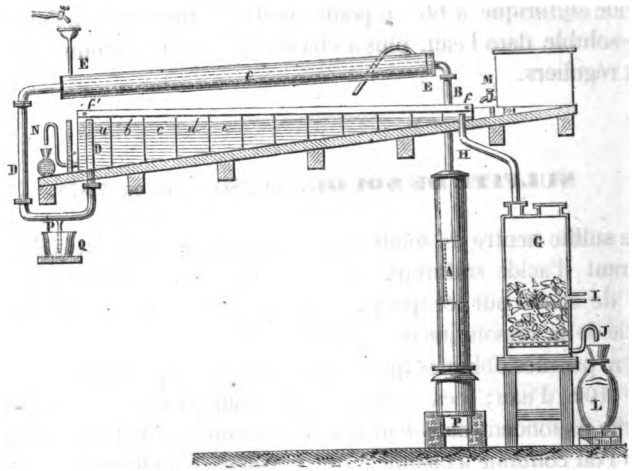


Fig. 161.

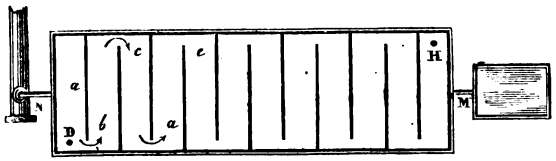


Fig. 161 *bis*.

la plus convenable (*fig.* 161 et 161 *bis*): la première est en même temps élévation et coupe; la seconde, le plan de la caisse en plomb dans laquelle se fait la saturation.

L'acide sulfureux, dans cette opération, est produit par la combustion du soufre dans le foyer F, dont l'intérieur est en tôle et la maçonnerie en briques; en sortant du foyer, le gaz acide sulfureux monte dans une colonne en tôle A, où le soufre entraîné se dépose; le gaz ainsi purifié s'engage dans le tuyau B, C, D, dont une portion est entourée d'un manchon E, E, dans lequel passe un courant constant d'eau froide qui le rafraîchit. La vapeur d'eau que le gaz peut contenir se condense par le refroidissement, se rend dans la partie inférieure de ce tuyau, et s'écoule par le tube P dans le vase Q, qui fait en même temps pression. Le gaz arrive dans la caisse de saturation par la partie relevée du tube B, C, D, qui pénètre dans la caisse en plomb divisée en compartiments *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, qui se contrarient; les flèches indiquent dans le plan la direction du courant de gaz qui sort enfin par l'ouverture du tube H. Une dissolution de carbonate de soude ou de potasse, contenue dans un réser-

Digitized by Google

voir M, arrive dans la caisse de saturation en courant constant marchant en sens inverse de celui du gaz, et sort par un tube-siphon qui la conduit dans le cylindre N. Pour faciliter la combinaison, on établit un courant d'eau froide sur le couvercle FF' de la caisse.

Le gaz non absorbé par la dissolution arrive par le tuyau H dans une caisse G, munie d'un double fond au-dessus duquel on met des cristaux de carbonate de soude légèrement humectés; l'acide carbonique déplacé par l'acide sulfureux se dégage par le tuyau I. Au-dessous du double fond on a disposé latéralement un tube-siphon J servant de trop-plein par lequel l'eau saturée de sulfite qui s'écoule des cristaux de soude se rend dans la tourille L. Le sulfite de soude qui reste dans la caisse au-dessus du double fond est solide.

C'est principalement pour les blanchisseries de toiles et les pâtes de papier que cet appareil est employé. Souvent dans ces usines on prépare le sulfite de soude au moyen d'un appareil beaucoup moins compliqué, et qui consiste seulement en un foyer F (*fig.* 162), dont le fond est en fonte A; il est surmonté d'un cylindre en tôle B, à la partie supérieure duquel est ajusté un cône C, terminé en tuyau coudé que l'on adapte à une des tubulures inférieures d'une tourille en grès D; au-dessus de cette tubulure un double fond supporte des cristaux de soude humectés : l'eau saturée de sulfite qui tombe des cristaux s'écoule par le trop-plein E'; de l'ouverture supérieure de la tourille part un second tube E', qui se rend à la tubulure inférieure d'une seconde tourille D disposée comme la première, et ainsi de suite. On obtient de cette manière du sulfite solide et en dissolution saturée.

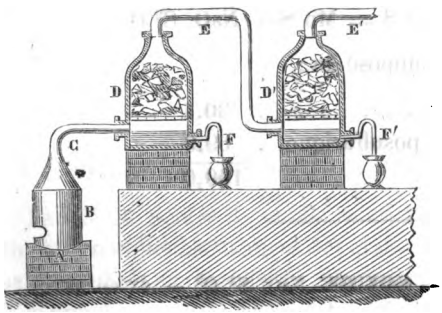


Fig. 162.

L'action de ce corps comme antichlore se traduit facilement par l'équation suivante : $NaO, SO^2 + HO + Cl = NaO, SO^3 + HCl$. On voit ainsi qu'il se forme du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique, et que par conséquent les lavages complets ne sont pas moins indispensables que si l'on avait laissé le chlore, puisque l'acide chlorhydrique détruit tout aussi facilement les substances ligneu-

Digitized by Google

ses : et probablement l'emploi de cette substance, qui n'est qu'un palliatif de l'odeur du chlore qu'il fait disparaître, donne aux fabricants une sécurité qui ne peut manquer d'être souvent cause de la destruction des toiles, calicots, et pâtes de papier.

HYPOSULFATE DE SOUDE, $NaO, S^2O^5 = 103$ ou 1287,2.

L'hyposulfate de soude cristallise en gros prismes incolores qui contiennent 2 équivalents ou 15 pour 100 d'eau, inaltérables à l'air; il a une saveur amère très-prononcée. Ce sel est très-soluble dans l'eau, dont 100 parties en prennent 47,62 à = 16° et 90,9 à la température de l'ébullition. Pour le préparer, on traite la dissolution d'hyposulfate de manganèse par du sulfure de sodium; on obtient du sulfure de manganèse, et l'hyposulfate de soude :

$$MnO, S^2O^5 + Na\,S = Mn\,S + NaO, S^2\,O^5.$$

Ce sel, sans usages, est composé de :

Soude.	30,1
Acide hyposulfurique. .	69,9
	100,0

HYPOSULFITE DE SOUDE, $NaO, S^2\,O^2 — 63$ ou 987,2.

L'hyposulfite de soude, jadis sans usages, est maintenant employé en grande quantité pour les opérations de photographie. Ce sel cristallise facilement, et donne de gros prismes transparents incolores, dont l'aspect rappelle celui du sulfate de soude; ils contiennent 5 équivalents ou 36,15 pour 100 d'eau. Lorsqu'on les chauffe, ils fondent dans leur eau; la liqueur se prend en masse par le refroidissement. La chaleur le décompose; quand on le chauffe en vase clos, il dégage un peu de soufre, il reste un mélange de sulfate de soude et de soude qui est coloré en brun.

La dissolution de ce sel exposée à l'air se décompose; il se dépose du soufre qui tapisse les parois des vases, et la liqueur qui a absorbé de l'oxygène est transformée en sulfate : à l'abri de l'air, il se dépose de même du soufre au bout d'un temps plus ou moins long; la dissolution ne contient plus que du sulfite de soude.

Digitized by Google

Ce sel est très-soluble, beaucoup plus à chaud qu'à froid; aussi est-il très-facile de le faire cristalliser. Il est composé de :

Soude.	30,1
Acide hyposulfureux. .	69,9
	100,0

SÉLÉNIATE DE SOUDE, NaO, SeO^3 — 94,3 ou 1178,2.

Le séléniate de soude cristallise comme le sulfate et aussi facilement que lui avec la même proportion d'eau c'est-à-dire 10 équivalents ou 48,8 pour 100 : sa solubilité présente les mêmes anomalies. Lorsqu'on chauffe les cristaux, ils fondent dans leur eau qui s'évapore et le sel reste sec. Pour le préparer, on fait détoner du sélénium avec du nitrate de soude; il est composé de :

Soude.	32,87
Acide sélénique. . .	67,13
	100,00

SÉLÉNITE DE SOUDE, NaO, SeO^2 = 86,3 ou 1078, 2.

Le sélénite neutre de soude ne cristallise pas d'une manière distincte; on obtient seulement des grains cristallins, quand on évapore sa dissolution en consistance sirupeuse : si l'on continue à évaporer, il se prend en masse qui ressemble à la porcelaine; sa saveur est alcaline et ressemble à celle du borax; il est insoluble dans l'alcool. Quand il est sec, il est inaltérable à l'air. On l'obtient directement en saturant l'acide sélénieux par du carbonate de soude; il est composé de :

Soude.	35,92
Acide sélénieux.	64,08
	100,00

BISÉLÉNITE DE SOUDE, $NaO, 2\,SeO^2$ = 141,6 ou 1769,2.

Ce sel cristallise confusément. On obtient, en concentrant la dissolution en consistance de sirop et laissant refroidir, de petites sphères composées de petits prismes aciculaires partant du centre comme des rayons : quelquefois ces prismes se groupent en étoiles.

Digitized by Google

Ces cristaux sont hydratés; ils fondent, quand on les chauffe, en un liquide jaunâtre qui se prend, par le refroidissement, en masse blanche opaque dont la cassure est rayonnée : si l'on élève la température jusqu'au rouge sombre, la moitié de l'acide sélénieux se volatilise; il reste le sélénite neutre. On l'obtient en saturant par le carbonate de soude la moitié d'un poids déterminé d'acide sélénieux, après quoi l'on ajoute la moitié mise en réserve. Il est composé de :

Soude.	21,89
Acide sélénieux.	78,11
	100,00

On peut obtenir un quadrisélénite qui cristallise plus facilement que les deux précédents.

TELLURATE DE SOUDE, NaO, TeO^3 = 119,5 ou 1178, 2.

Ce sel est difficilement soluble dans l'eau; on peut l'obtenir en grains cristallins qui contiennent 2 équivalents ou 13,1 pour 100 d'eau : lorsqu'on évapore sa dissolution au bain-marie, il reste en masse gommeuse, et dans cet état il se dissout plus facilement que s'il est cristallin ou sec. On peut obtenir un bi et un quadritellurate; ils sont sans importance.

TELLURITE DE SOUDE, NaO, TeO^2, 111,5 ou 1078, 2.

Le tellurite neutre peut cristalliser régulièrement; il est fusible; il se dissout avec peine dans l'eau; il est insoluble dans l'alcool; les cristaux sont hydratés. On connaît un bi et un quadritellurite de soude.

CARBONATE DE SOUDE.

La soude, comme la potasse, forme trois combinaisons avec l'acide carbonique, dont deux seulement sont usitées : ce sont le carbonate neutre et le bicarbonate. En Angleterre cependant on se sert souvent du sesquicarbonate pour la préparation du *soda water*. Le carbo-

Digitized by Google

nate neutre, qui constitue la soude du commerce, est d'une importance beaucoup plus grande que les deux autres.

CARBONATE DE SOUDE NEUTRE, $NaO, CO^2 = 53$ ou 662,2.

Le carbonate de soude se rencontre dans la nature, principalement en Égypte, où il se trouve à la surface du sol de lacs qui se dessèchent pendant l'été : c'est le natron ; on le trouve aussi en Hongrie et dans beaucoup d'eaux minérales. Il cristallise en gros cristaux dérivant du prisme rhomboïdal, mais qui ordinairement se présentent comme des octaèdres à base rhombe très-surbaissés et dont les deux sommets sont fortement tronqués : ils contiennent 10 équivalents ou 62,9 pour 100 d'eau ; exposés à l'air sec, ils s'effleurissent promptement, tombent en farine en perdant seulement 5 équivalents ou la moitié de l'eau de cristallisation qu'ils contiennent : si l'on chauffe cette poudre à + 100°, le reste de l'eau se dégage. Lorsqu'on chauffe les cristaux, ils fondent dans leur eau de cristallisation, qui s'évapore si l'on élève la température : lorsque le sel est devenu anhydre, il fond de la fusion ignée, si l'on chauffe au rouge.

La cristallisation ne donne pas toujours un sel à 10 équivalents d'eau ; cette proportion et la forme varient selon la température. Ainsi, lorsque l'on concentre la dissolution par l'ébullition, on obtient de petits cristaux grenus qui ne contiennent qu'environ 1 équivalent ou 15 pour 100 d'eau ; si l'on concentre la dissolution jusqu'à ce qu'elle marque 34° à l'aréomètre de Baumé, on obtient des cristaux qui ne contiennent que 5 équivalents ou 45,82 pour 100 d'eau, et lorsque cette dissolution est refroidie à + 15°, les cristaux contiennent 8 équivalents ou 57,5 pour 100 d'eau.

Le carbonate de soude est très-soluble à froid, et beaucoup plus à chaud ; selon M. Poggiale, 100 parties d'eau dissolvent les proportions suivantes de :

Carbonate sec.	Carbonate cristallisé.	Température.
7,08	19,10	0°
16,66	44,90	+ 10°
25,93	69,89	+ 20°
30,83	83,89	+ 25°
35,90	96,76	+ 30°
48,50	130,73	+ 104°,6 température

de l'ébullition, lorsque la dissolution est saturée.

Digitized by Google

C'est ce carbonate non cristallisé, mais en masses amorphes, qui constitue la soude du commerce; lorsqu'on dissout cette soude, et que l'on concentre la dissolution au point de marquer 32° à l'aréomètre, elle donne les cristaux qui dans le commerce sont connus sous le nom de *cristaux de soude*. C'est au moyen de cette matière que l'on obtient le carbonate de soude pur, qui est un des réactifs les plus importants des laboratoires. La purification de ce sel s'opère facilement en pulvérisant les cristaux de soude et les lavant dans un entonnoir au moyen d'une dissolution de carbonate de soude, puis le faisant cristalliser de nouveau en le dissolvant dans l'eau distillée. Lorsque le sel est parfaitement purifié, il ne précipite plus par le chlorure de barium après avoir ajouté à une petite partie de la dissolution un excès d'acide chlorhydrique, ni par le nitrate d'argent après avoir mis un excès d'acide nitrique pur dans une autre portion de la liqueur. Ces essais sont nécessaires, parce que la soude brute contient toujours du sulfate de soude et du chlorure de sodium en quantité plus ou moins considérable, et en outre du sulfure de sodium, etc.

On peut aussi purifier le sel par des cristallisations successives; mais ce procédé est moins commode que le précédent, qui a été proposé par Gay-Lussac. Il est composé de :

Soude.	58,49
Acide carbonique. . . .	41,51
	100,00

La soude provenait exclusivement, avant la révolution, soit du natron, soit de la combustion de certaines plantes marines. Cette dernière opération était pratiquée à Narbonne au moyen du *salicornia annua*, que l'on semait et récoltait pour le brûler. Cette *soude de Narbonne* était très-impure; elle ne contenait que 15 pour 100 de carbonate de soude réel au maximum. A Aigues-Mortes, on faisait la même opération avec d'autres variétés de *salsola*, le *statice limonium;* les salsola donnent une matière plus riche que cette dernière. Dans le midi de l'Espagne, à Alicante, Malaga, etc., on obtenait la soude au moyen d'une autre variété de salsola que l'on cultivait avec soin, ainsi qu'à Ténériffe et autres îles des Açores; les produits obtenus dans ces pays étaient beaucoup plus riches, car ils contenaient jusqu'à 30 pour 100 de carbonate de soude. Ces soudes étaient distinguées par les noms des lieux dans lesquels elles avaient été fabriquées.

Digitized by Google

Les guerres de cette époque empêchant l'arrivage des soudes étrangères, on chercha divers moyens de s'en procurer. On brûla les varechs et fucus des côtes de l'Océan et de la Manche. On obtint ainsi le produit qui est encore connu sous le nom de *soude de varech;* mais celle-ci ne contient pas plus de 5 pour 100 de carbonate de soude.

Enfin la nécessité fit proposer par le gouvernement un prix pour l'auteur d'un procédé au moyen duquel on pût obtenir industriellement de la soude. De tous les procédés trouvés à cette occasion, celui de Le Blanc remplissait seul et parfaitement les conditions nécessaires pour obtenir de bons et économiques résultats; toute la soude employée maintenant dans les arts se fabrique, dans tous les pays, par son procédé.

Ce procédé consiste à chauffer un mélange de sulfate de soude, de charbon et de chaux ou de carbonate de chaux, dans certaines proportions dont on ne peut s'écarter sans manquer à quelques-unes des conditions essentielles au succès de l'opération. Le mélange éprouve par l'action de la chaleur la série de réactions suivantes : le carbonate de chaux se décompose en même temps que le sulfate de soude, par le contact du charbon à la température rouge, se change en sulfure de sodium; on a donc à un certain moment du sulfure de sodium, de la chaux et de l'acide carbonique en présence. Le sodium ayant plus d'affinité pour l'oxygène que n'en a le calcium, une double décomposition nouvelle se produit : on obtient de la soude et du sulfure de calcium; la soude en présence de l'acide carbonique s'en empare, et forme du carbonate de soude : c'est là le résultat fondamental. Mais le sulfure de calcium et le carbonate de soude sont très-solubles; et, si l'on traitait un semblable mélange par l'eau, il se reformerait du carbonate de chaux insoluble et du sulfure de sodium; cette difficulté arrêta quelque temps Le Blanc, qui, changeant les proportions, mit $1\frac{1}{2}$ équivalent de carbonate de chaux pour 1 de sulfate de soude; il obtint alors une matière qui contenait 1 équivalent de soude, et l'équivalent de sulfure de calcium, qui, combiné avec le demi-équivalent de chaux non sulfurée ni décomposée, fournit un produit à peu près insoluble; le problème était résolu; voici la réaction :

$$2\,(NaO, SO^3) + 3\,(CaO, CO^2) + 19\,C = 2\,(NaO, CO)^2 + (CaO, 2\,CaS) + 10\,CO.$$

Les 9 équivalents de charbon s'emparent de 9 équivalents d'oxy-

Digitized by Google

gène, de 2 de la chaux et de 1 de l'acide carbonique, ce qui produit 10 équivalents d'oxyde de carbone.

Cette opération, si simple en apparence, demande une grande habitude de la part de l'ouvrier dans la conduite du feu, qui doit être gradué selon le point où elle est arrivée.

Dans les grandes usines, le même four à réverbère sert à fabriquer et la soude, et le sulfate de soude destiné à sa préparation. L'acide chlorhydrique résultant de la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, étant mêlé avec les gaz de la combustion et de la réaction, est bien moins facilement dissous par l'eau contenue dans les tourilles qui sont disposées comme pour la fabrication de cet acide au moyen des cylindres de fonte. Aussi, quoique dans ce cas on les multiplie beaucoup, est-on obligé de donner à la cheminée qui termine l'appareil une hauteur extrême pour faire parvenir les vapeurs à une plus grande hauteur, afin de les disperser davantage; elles détruiraient, sans cela, toute la végétation autour des usines; l'élévation des cheminées disperse davantage ces vapeurs, le mal est beaucoup moindre dans le voisinage; mais il s'étend au loin, et, si chaque partie des cultures est moins fortement atteinte, il y en a un beaucoup plus grand nombre qui souffrent.

On diminue cependant un peu cet inconvénient si grave au moyen de la disposition suivante (*fig.* 163). Le tuyau B, de la dernière tourille A, s'engage dans une ouverture pratiquée au bas d'une colonne ovale C D, séparée par un diaphragme vertical E en deux compartiments égaux : ce diaphragme est interrompu à la partie supérieure de manière à ce que les gaz qui arrivent par B remontent en C et passent dans le second compartiment, où ils descendent pour sortir par le tuyau D qui aboutit à la cheminée. Les deux compartiments sont remplis de fragments de coke sur lesquels arrive un courant d'eau faible, mais constant, qui, au moyen d'une sorte de toit disposé au-dessus du diaphragme, répartit l'eau des deux côtés. Cette eau, se divisant sur le coke, présente une grande surface qui facilite la dissolution de l'acide chlorhydrique dont elle est saturée quand elle

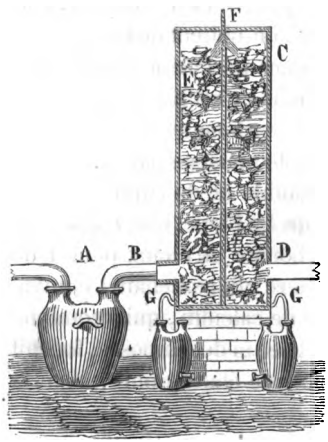


Fig. 163.

Digitized by Google

arrive au bas de la colonne où se trouve, de chaque côté, un tube-siphon G par lequel la dissolution s'écoule dans des tourilles plus petites : c'est une application nouvelle de la cascade de Clément, que Gay-Lussac avait déjà employée pour dissoudre les vapeurs nitreuses qui s'échappaient des chambres de plomb.

L'emploi des fours double a été déterminé par deux causes : 1° parce qu'il y a une économie notable de combustible, ce qui est d'une grande importance en France, où son prix est beaucoup plus élevé qu'en Angleterre; 2° parce que le sulfate de soude obtenu dans les cylindres de fonte contient toujours du fer que l'on retrouve dans la soude, et colore le verre pour lequel on l'emploie. En Angleterre, cependant, dans ses immenses usines de Glascow, M. Tennant se sert toujours de cylindres de fonte pour cette opération, mais il leur donne un diamètre d'environ 2 mètres; la couche de sulfate ayant une grande épaisseur, les parties qui sont en contact avec les cylindres sont les seules qui contiennent du fer, le reste en est exempt; l'on peut les séparer et les transformer en soude par des opérations distinctes, dont les unes donnent de la soude sans fer qui peut être employée sans inconvénient dans les verreries; les autres, une soude contenant du fer, et pouvant servir à la fabrication des savons, des verres communs, etc.

Le four dont on se sert à Marseille et dans toutes les grandes usines est composé de deux soles disposées à la suite l'une de l'autre, comme cela est indiqué (*fig.* 164). Dans cette disposition on ne fa-

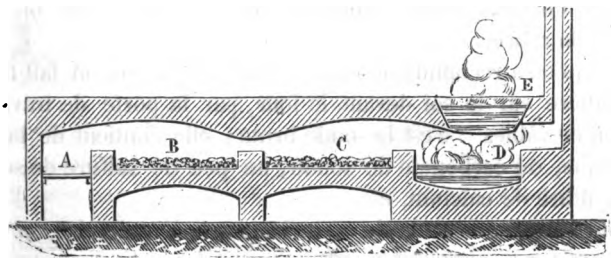


Fig. 164.

brique pas en même temps le sulfate de soude et la soude. A est le foyer; B est un premier four dans lequel la réaction qui produit la soude s'achève; C est un second four dans lequel on dessèche le résidu de l'évaporation finale pour utiliser une partie de la chaleur perdue : les soles de ces deux fours sont en briques : en D, au lieu d'une

Digitized by Google

sole ordinaire, on fait une chaudière en maçonnerie imperméable dans laquelle on achève l'évaporation des lessives; au-dessus la voûte est remplacée par une chaudière échauffée par le courant d'air chaud qui se rend dans la cheminée, et dans laquelle on commence l'évaporation des lessives. Par cette disposition on ne perd qu'une très-faible quantité de chaleur.

Dans le compartiment B on charge 400 kilogrammes d'un mélange composé de 2,000 kilogrammes de sulfate de soude, mêlés avec 2080 de craie et 1060 de charbon. Ce mélange est porté au fond, après avoir été introduit par une porte latérale qui sert en même temps à brasser la matière; le mélange ne tarde pas à s'agglutiner et même à fondre; au commencement de la réaction, l'eau que contiennent ces matières donne naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré et carboné; on doit brasser fortement au moyen d'un râble de fer; lorsque la matière entre en fusion, il se dégage alors de l'oxyde de carbone sous forme de bulles; celles-ci soulèvent la masse, qui devient enfin pultacée : le brassage doit être renouvelé pendant tout le temps que les gaz se dégagent; puis, la masse se liquéfiant de plus en plus, l'ouvrier y plonge de temps en temps le ringard, pour examiner la nature de la matière qui s'y attache; elle doit se détacher facilement, et sa cassure doit présenter un grain uniforme et fin quand elle est terminée. C'est la fin de l'opération, qui exige de l'ouvrier une certaine habileté dans la conduite du feu; car, si la température est trop élevée, la soude, qui est en partie caustique, se fritterait avec la chaux en excès : si, au contraire, elle était trop faible, la matière durcirait considérablement dans le four, dont on aurait peine à la retirer.

Lorsqu'on a reconnu que l'opération est achevée, on fait tomber la matière sur le sol devant le four, par la porte de travail, au moyen de râbles : c'est la soude brute; elle contient de la soude caustique, du carbonate de soude, un peu de sulfure de sodium, l'oxysulfure de calcium, etc.

Pour extraire la soude de ce mélange, on le pulvérise, et on le soumet à un lessivage méthodique; cette opération se fait dans des caisses en tôle (*fig.* 165) dont les parois sont percées de petits trous; elles sont munies de poignées aux deux extrémités, afin de pouvoir les placer et les enlever facilement. Ces caisses se placent dans d'autres casses, qui sont en bois : elles ont une séparation A, qui

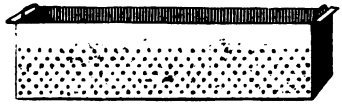


Fig. 165.

Digitized by Google

règne dans toute la longueur, mais ne va pas jusqu'au fond (*fig.* 166). Les caisses mobiles ont, aux deux extrémités, un rebord au moyen duquel elles sont suspendues dans les caisses fixes; le mode de suspension peut être disposé d'une autre manière. La soude brute contenue dans les caisses en tôle est arrosée par un filet d'eau constant qui dissout la soude en la traversant, passe à travers les trous, coule au fond de la caisse en bois, et remonte dans l'espace compris entre la paroi B de la caisse en bois et la séparation A. A la partie supérieure se trouve un trop plein C, par lequel l'eau chargée de soude s'écoule constamment et passe dans une seconde caisse disposée de même, mais plus bas; de celle-ci dans une troisième, et ainsi de suite, de sorte qu'en sortant de la caisse inférieure, la dissolution est fortement chargée de soude, et l'on a peu d'eau à évaporer.

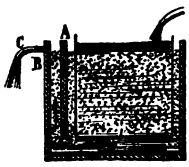


Fig. 166.

Ce système de caisses est disposé sur des gradins (*fig.* 167) : le

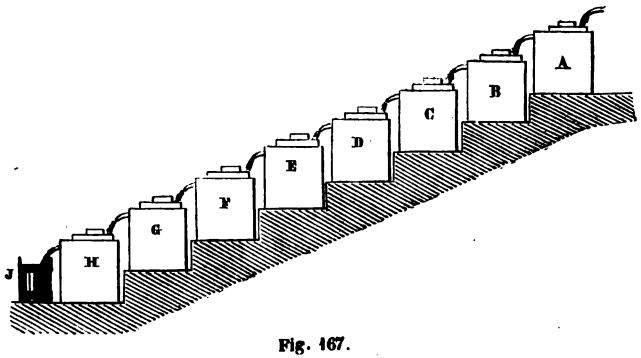


Fig. 167.

nombre n'en est pas limité; on en emploie au moins huit, et souvent un nombre plus considérable. Lorsque la matière de la caisse supérieure A est épuisée par l'eau qui lui arrive d'un réservoir, on enlève la partie mobile qu'on laisse égoutter, puis à sa place on fait passer la caisse mobile de B en A, puis celles de C en B, de D en C, de E en D, et ainsi de suite; en H on met alors une caisse mobile chargée de matière neuve, de cette sorte le lessivage n'est jamais interrompu; la lessive qui s'écoule de H dans des bacs J est portée immédiatement dans la première chaudière de concentration. La partie insoluble est l'oxysulfure de calcium, qui jusqu'ici n'a pu être utilisé; il cause un encombrement considérable, et donne souvent lieu à des

Digitized by Google

émanations malsaines : on a essayé de l'employer pour l'agriculture ; mais les résultats n'ont pas été bons.

La dissolution de soude contient non-seulement de la soude caustique et carbonatée, et du sulfure qui se change à la longue en hyposulfite), mais encore une certaine proportion de chlorure de sodium, qui avait échappé à l'action de l'acide sulfurique pendant la fabrication du sulfate, et du sulfate de soude qui n'a pas été décomposé pendant la réaction dans le four.

Lorsqu'on porte la soude évaporée sur la sole du four à réverbère pour la dessécher complétement, on y ajoute quelquefois du poussier de charbon, qui, en brûlant, lorsque la masse est rouge, produit de l'acide carbonique que la soude absorbe ; elle se trouve ainsi entièrement carbonatée. La matière est blanche, et constitue le *sel de soude*.

Les cristaux de soude s'obtiennent en traitant le sel de soude par l'eau, en concentrant la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 32° au pèse-sel ; souvent on obtient ces cristaux en concentrant directement les lessives au point convenable ; mais les eaux-mères doivent ensuite être évaporées à sec et calcinées.

Il semblerait qu'il serait beaucoup plus simple de transformer le sulfate de soude en sulfure en le mêlant avec du charbon seulement, ce qui donne un monosulfure, et en décomposant ensuite ce sulfure, dissous ou humecté, seulement pour éviter la pression par un courant d'acide carbonique qui chasserait le soufre à l'état d'acide sulfhydrique, par suite de la décomposition de l'eau qui cède en même temps son oxygène au sodium pour produire ensuite du bicarbonate de soude. Les essais qui ont été tentés jusqu'ici n'ont pas réussi. L'acide sulfhydrique qui se dégage a été considéré comme un grand inconvénient ; et cependant il serait facile de disposer un appareil au moyen duquel on brûlerait seulement le tiers de l'acide sulfhydrique qui se dégagerait : l'eau produite par cette combustion serait suffisante pour déterminer la réaction de l'acide sulfureux résultant de cette combustion sur l'acide sulfhydrique conservé et de 3 équivalents d'acide sulfhydrique ; on retirerait ainsi environ 3 équivalents de soufre : nous disons environ, parce qu'il faudrait commencer par brûler pendant un certain temps tout l'acide sulfhydrique, pour que la chambre dans laquelle on ferait ensuite arriver ce dernier non brûlé en contînt toujours un léger excès qui présente bien moins de danger, et peut d'ailleurs être absorbé bien plus facilement par l'eau, qui en dissout 16 fois autant que d'acide

Digitized by Google

sulfhydrique. La production de l'acide carbonique pour cette réaction ne saurait embarrasser; et l'économie que l'on aurait en le suivant mériterait que des essais fussent faits avec des soins convenables; il est probable que le soufre pourrait payer en grande partie les frais de fabrication; car 100 kilogrammes de sulfure de sodium pourraient donner 40 kilogr. de soufre, et 81 de sel de soude sec.

Le bicarbonate de soude, résultant de la réaction, n'aurait besoin que d'être calciné au rouge pour être transformé en sel de soude. Voici la série des transformations que donneraient les opérations successives :

$$NaO, SO^3 + 4\,C = Na\,S + 4\,CO$$
$$NaS + HO + 2\,CO^2 = NaO, 2\,CO^2 + HS$$
$$2\,HS + SO^2 + Aq = 3\,S + 2\,HO + Aq.$$

On a essayé d'obtenir la soude au moyen du fer et du charbon et plus économiquement par du minerai d'oxyde de fer et du charbon : ce procédé, qui fut imaginé par le père Malherbes en 1778, donna pour résultat de la soude pure, anhydre et du protosulfure de fer.

On a essayé plusieurs fois d'obtenir directement la soude du chlorure de sodium sans le transformer préalablement en sulfate; Scheele en a obtenu en traitant le sel marin par l'oxyde de plomb, mais dans le but d'obtenir un oxychlorure de plomb qui est d'une belle couleur jaune; Chaptal et M. Bérard l'essayèrent ensuite dans le but d'obtenir la soude; leur mélange était composé de 50 kilogr. de litharge en poudre fine et de 12 ½ kilog. de sel marin dissous dans 50 litres d'eau; pour opérer on ajoute une portion de cette dissolution à la litharge afin de former une pâte liquide que l'on abandonne pendant un certain temps à elle-même: au bout de quelques heures la surface blanchit, on brasse, et l'on ajoute une nouvelle portion de la dissolution que l'on abandonne de même : et ainsi de suite jusqu'à ce que tout soit employé, brassant fortement à chaque fois, sans quoi la masse prendrait une grande dureté; il se produit au bout de 2 jours de la soude caustique et de l'oxychlorure de plomb, $Na\,Cl + 2\,PbO = NaO + (PbO, PbCl)$. On traite par l'eau; elle dissout la soude et laisse l'oxychlorure, qui, fondu, est d'une très-belle couleur; mais comme elle ne peut être employée en grande quantité, et que la litharge est fort chère, le procédé n'a pu être appliqué avantageusement en grand. Il est probable que cet oxychlo-

Digitized by Google

rure pourrait être ramené économiquement à l'état de litharge, ce qui le rendrait alors industriel.

Le carbonate de chaux réagit sur le chlorure de sodium par l'influence de l'eau : il est probable que c'est une réaction de ce genre qui produit le natron. Cette réaction a été trouvée par Scheele; on l'a tentée en grand, mais sans obtenir de résultat industriel.

On a essayé de fabriquer la soude en traitant le chorure de sodium par le carbonate d'ammoniaque; on obtient ainsi, en effet, du carbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque; mais la réaction n'est jamais complète, au moins en suivant la marche qui était indiquée par l'inventeur.

La soude, par quelque moyen qu'on l'ait fabriquée, contient toujours de la potasse, de même que la potasse contient toujours de la soude, à moins qu'elle n'ait été préparée au moyen de sulfate de potasse pure, en suivant le même procédé que pour la soude factice, et en changeant un peu les proportions. Si, à la place des 2,000 kilos de sulfate de soude, on substitue le sulfate de potasse, on devra opérer le mélange dans les proportions suivantes :

Sulfate de potasse. .	2,000		
Craie.	1,697	au lieu de	2,080
Charbon.	865		1,060

L'opération se conduit de la même manière.

BICARBONATE DE SOUDE, $NaO.\ 2\ CO^2 = 75$ ou 937,2.

Le bicarbonate de soude existe en dissolution dans un grand nombre d'eaux minérales : les cristaux de bicarbonates de soude contiennent 1 équivalent d'eau; et l'on peut les représenter par la formule $NaO, HO, 2\ CO^2$ ou $NaO, CO^2 + HO, CO^2$; leur forme est un prisme droit rectangulaire. Sa saveur n'est pas sensiblement alcaline; il est sans action sur le papier de curcuma; mais il ramène au bleu le papier de tournesol rougi; ce sel est moins soluble que le carbonate neutre, et plus à chaud qu'à froid.

100 parties d'eau en dissolvent	8,95	à	0°
	10,04	à	+ 10°
	11,15	à	+ 20°
	12,24	à	+ 30°
	14,45	à	+ 50°
	16,69	à	+ 70°

Digitized by Google

Au delà de cette température, une partie de l'acide carbonique se dégage; en prolongeant l'ébulition il n'en reste que les $\frac{3}{4}$, et l'on a le sesquicarbonate.

Les cristaux sont longtemps inaltérables à l'air; cependant, à la longue, la surface blanchit, non par la perte de l'eau, mais par celle d'une partie de l'acide carbonique.

On prépare ce sel en grande quantité maintenant, principalement pour la préparation des eaux gazeuses artificielles, des pastilles digestives de Darcet, des *soda-water*.

On utilise pour cela l'acide carbonique provenant des fermentations alcooliques, celui qui se perd des appareils à eaux minérales artificielles, de ceux dans lesquels on traite le calcaire magnésien par l'acide sulfurique, enfin celui qui se dégage des sources d'eau minérale.

Le gaz arrive, soit dans des caisses de bois dans lesquelles est posé, à moitié de la hauteur, un diaphragme en fer zingué, percé de trous sur lequel on pose des cristaux de soude concassés en fragments qui ne doivent pas avoir plus de 2 centimètres dans leurs plus grandes dimensions : l'acide carbonique, en se combinant, chasse 9 des 10 équivalents d'eau de ces cristaux; cette eau s'écoule par les trous pratiqués dans le diaphragme, et tombe au fond de la caisse, mais saturée de carbonate neutre; cette dissolution absorbe aussi l'acide carbonique, et du bicarbonate s'y dépose en cristaux; la partie restée solide se présente sous forme de masses poreuses, blanches, opaques; il est facile de séparer le bicarbonate de celui qui n'a pas été saturé d'acide; ce dernier a conservé sa transparence et sa solidité, tandis que le bicarbonate formé est friable. Berzélius conseille de mêler 4 parties de carbonate effleuri, c'est-à-dire à 5 équivalents d'eau, avec 1 de carbonate cristallisé, les deux sels étant préalablement mis en poudre.

Il est facile de reconnaître si le sel est bien parfaitement bicarbonaté : sa dissolution ne doit pas précipiter les sels de magnésie.

Dans les laboratoires, on prépare ce bi-carbonate, ainsi que ceux de potasse et d'ammoniaque, en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans un appareil de Woulf, composé d'un flacon dégageant de l'acide carbonique, puis de 5 autres à 2 tubulures : le premier contient un peu d'eau tenant du carbonate de potasse en dissolution pour laver le gaz et le purifier; le second, une dissolution de carbonate de potasse à moitié saturée; le troisième, une dissolution de carbonate de soude au même degré de saturation; le quatrième, une semblable dissolution de carbonate d'am-

Digitized by Google

moniaque, et enfin le dernier, de l'eau destinée à retenir le carbonate d'ammoniaque qui pourrait être entraîné par le courant de gaz, s'il était trop fort.

Comme cette préparation est destinée à obtenir des bicarbonates devant servir de réactifs, il est nécessaire de prendre des carbonates aussi purs que possible, et de faire leurs dissolutions avec de l'eau distillée.

La médecine en fait un fréquent usage pour les eaux minérales artificielles; on s'en sert en outre pour faire une *limonade gazeuse purgative* en employant :

Bi-carbonate de soude. .	35	grammes.
Acide tartrique.	35	id.
Eau.	450	id.
Sirop de sucre.	50	id.
Essence de citron.	3	gouttes.

PASTILLES DIGESTIVES DE DARCET.

Darcet, ayant demandé aux ouvriers d'une fabrique de soude s'ils n'étaient pas incommodés par la poussière de sel de soude qu'ils étaient souvent exposés à avaler pendant leur travail, en reçut cette réponse : « Les jours où nous y sommes exposés, nous n'éprouvons d'autre inconvénient qu'un appétit beaucoup plus fort. » C'est d'après cette réponse qu'il eut l'idée de composer des pastilles, non pas avec le sel de soude, qui a une saveur caustique et urineuse, mais avec du bicarbonate de soude : ce sel, ingéré dans l'estomac, y neutralise les acides qui, s'y développant quelquefois en grande quantité, donnent des aigreurs et des douleurs souvent très-vives. L'essai qu'il en fit sur lui-même et sur quelques personnes ayant rempli son but, il en communiqua la formule, et leur emploi s'est rapidement répandu ; dans des cas d'indigestions qui menaçaient d'être très-fortes, elles en ont arrêté les effets d'une manière absolue. Pour les préparer on prend :

Bicarbonate de soude en poudre. .	4
Sucre blanc en poudre.	75

On humecte avec une quantité convenable de mucilage de gomme adragante, et l'on aromatise à volonté pour en faire des tablettes.

Le bicarbonate de soude est employé aussi de préférence au

Digitized by Google

carbonate neutre pour le traitement de la gravelle. Il est composé de :

Soude.	41,33
Acide carbonique.	58,67
	100,00

SESQUICARBONATE DE SOUDE, $2\,NaO,\ 3\,CO^2 = 128$, ou 1599, 4.

Le sesquicarbonate de soude cristallise par refroidissement, en aiguilles, dans les dissolutions qui sont extrêmement concentrées ; on peut obtenir des cristaux prismatiques beaucoup plus volumineux en concentrant la dissolution au moyen de l'alcool à 90°, dont on recouvre la dissolution sans mêler les deux liquides. Ce mode de concentration est souvent utilisé pour obtenir des cristaux réguliers et volumineux des sels très-solubles dans l'eau. La dissolution saline, saturée à froid, est introduite dans un flacon à large ouverture, qu'elle ne doit remplir qu'à moitié; on glisse dessus une mince rondelle de liége, d'où pendent, si l'on veut, des fils tendus par de petits grains de plomb (*fig.* 168); au moyen d'une pipette, on verse doucement l'alcool sur la rondelle de liége, d'où il s'écoule à la surface de la dissolution; on en met au moins moitié de son volume; puis on bouche hermétiquement le flacon, qui doit être maintenu dans un endroit frais et à l'abri de tout mouvement. Ces cristaux renferment 4 équivalents ou 21,8 pour 100 d'eau. On pourrait considérer ce sel comme une combinaison de 1 équivalent de carbonate neutre avec 1 de bicarbonate, et sa formule deviendrait alors $(NaO,\ CO^2), + (NaO,\ 2\ CO^2)$. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

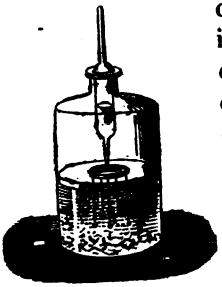


Fig. 168.

100 parties d'eau en dissolvent : Sel anhydre. Température.

12,63	à	»	0°
18,30	à	+	20°
23,95	à	+	40°
29,68	à	+	60°
35,80	à	+	80°
41,59	à	+	100°

Digitized by Google

C'est réellement ce sel qui constitue le *natron* dont on retirait exclusivement la soude dans les temps anciens : c'est de lui qu'on a formé le nom latin de *natrium* pour le sodium, et le symbole Na.

Ce sel résulte toujours de la décomposition du bicarbonate de soude en prolongeant l'ébullition de la dissolution. En Angleterre, où l'on s'en sert souvent pour la confection du *soda-water*, on le prépare directement en maintenant en ébullition un mélange de carbonate de soude et de carbonate d'ammoniaque : l'ammoniaque se dégage; il reste du sesquicarbonate de soude. Ce procédé est simple et facile, il est vrai, mais le haut prix du carbonate d'ammoniaque doit le faire rejeter. Lorsque l'on concentre sa dissolution en l'évaporant doucement, le sel se dédouble en bicarbonate qui se dépose, et en carbonate neutre qui reste en dissolution; il est composé de :

Soude.	48,44
Acide carbonique.	51,56
	100,00

Le carbonate de soude peut se combiner à équivalents égaux avec celui de potasse : cette combinaison est beaucoup plus soluble que le carbonate de potasse lui-même, et beaucoup plus fusible; c'est pourquoi on l'emploie souvent pour les essais par la voie sèche. Ce sel double est décomposé en partie par l'eau, mais il faut concentrer convenablement la dissolution pour obtenir le carbonate de soude cristallisé, une faible proportion de carbonate de potasse suffit pour que celui de soude donne des cristaux beaucoup plus petits que s'il était pur.

Les soudes doivent être titrées comme les potasses et par le même procédé; mais, pour avoir le titre pondéral, il est nécessaire de prendre un poids de soude en rapport avec son équivalent, qui est plus faible que celui de la potasse; on n'en prend que 31^{gr}, 61. Pour le degré alcalimétrique on prend 50 grammes, comme pour la potasse. C'est pourquoi le degré commercial moyen des soudes est toujours beaucoup plus fort que celui des potasses. Pour passer du degré pondéral au degré alcalimétrique, il faut multiplier le degré trouvé par 5 et le diviser par 3,161; et réciproquement, pour revenir du degré alcalimétrique au degré pondéral, il faut multiplier le degré trouvé par 3,161 et le diviser par 5. L'opération se fait d'ailleurs exactement de la même manière.

On n'a aucun intérêt à frauder les soudes par la potasse, qui donne

Digitized by Google

moins de degrés et est plus chère; mais les fabricants ont, au contraire, un avantage à mêler de la soude à la potasse, puisqu'elle coûte moins et donne plus de degrés. La présence de la soude dans la potasse peut être naturelle, et il s'y en trouve toujours au moins une petite proportion, indépendamment de la volonté du fabricant; mais cette quantité ne doit jamais aller au delà de 6 à 8 pour 100. Le simple titrage de la potasse ne suffit donc pas, à beaucoup près, pour indiquer sa qualité. En effet, quand elle contient de la soude, elle nuit à la fabrication de l'iodure de potassium dont elle empêche en partie la cristallisation; à celle des savons mous, qui prennent une dureté particulière aux savons de soude. La présence de la soude est surtout très-nuisible à la fabrication du cristal, pour lequel on doit employer des potasses aussi absolument exemptes de soude que possible, cette base leur communiquant une couleur particulière que l'on ne peut faire disparaître.

Un grand nombre de procédés ont été proposés pour déterminer la quantité de soude contenue dans une potasse. Un des premiers auxquels on a eu recours consiste à traiter un poids déterminé de la potasse par l'acide chlorhydrique pour décomposer le carbonate; on évapore à siccité, on calcine, on pèse, et l'on reprend par l'eau pour traiter par le chlorure de platine dont on met un excès; il se forme alors du chlorure double de platine et de potassium presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool contenant un peu d'éther, et du chlorure double de platine et de sodium soluble, ainsi que l'excès de chlorure de platine mis en excès, dans l'eau et dans l'alcool : une fois la réaction opérée, on ajoute de l'alcool à 90° et un peu d'éther; on agite avec une baguette; on jette le précipité sur un filtre taré, et le dépôt qu'il contient doit être lavé avec de l'alcool éthérisé jusqu'à ce que ce dernier ne dissolve plus rien. Du poids du chlorure double il est facile de calculer le chlorure de potassium, connaissant la formule $KCl, PtCl^2$ de ce composé. Mais on peut aussi calciner le filtre, chauffer au rouge pour décomposer le chlorure de platine; le résidu n'est plus composé que de platine métallique et de chlorure de potassium, qui seul est soluble; pesant le tout, puis le lavant parfaitement pour le sécher ensuite, si on le pèse, on a le poids du platine, qui, retranché du poids total du résidu, donne celui du chlorure de potassium, d'où l'on revient au carbonate de potasse par le calcul qui donnerait la proportion exacte, s'il n'y avait dans la potasse à essayer que du carbonate et du chlorure, puisque le carbonate a été transformé en chlorure; mais il peut s'y trouver,

Digitized by Google

et il s'y trouve même toujours une quantité plus ou moins notable de sulfate; il faut donc déterminer par une analyse primitive les proportions exactes de chlorure, de sulfate et de carbonate que cette potasse contient, et calculer le tout en chlorure; si la potasse ne contient pas de soude, ce poids et celui trouvé dans le chlorure de potassium et de platine doivent être égaux; s'il y a une différence, elle représente, en chlorure, le carbonate de soude qu'elle contient.

Ce procédé est très-exact; mais il est long, et a l'inconvénient, en outre, d'employer une grande quantité de chlorure de platine, d'alcool et d'éther.

L'insolubilité du sulfate de baryte offre un autre moyen d'arriver à cette solution. Pour opérer, il faut commencer par transformer la potasse entièrement en sulfate, ce qui est facile en en traitant une certaine quantité par un petit excès d'acide sulfurique pur dans un creuset de platine, et chauffant graduellement pour opérer d'abord la décomposition, puis au rouge pour chasser complétement l'excès d'acide; on doit chauffer assez pour que le sel soit en parfaite fusion, et, avant de procéder à l'opération, s'assurer que le sel est parfaitement neutre, autrement on commettrait certainement des erreurs très-fortes. Le sel étant reconnu neutre, on en prend un poids déterminé que l'on dissout dans l'eau distillée; on y ajoute de l'acide chlorhydrique pur, et ensuite du chlorure de barium : l'addition de l'acide chlorhydrique est nécessaire pour rendre possible la filtration et l'on doit imbiber préalablement le filtre, avec de l'eau distillée autrement une partie du sulfate de baryte passe facilement à travers les filtres; il est utile d'attendre un peu de temps, et mieux de faire bouillir la liqueur, pour que le sulfate de baryte prenne une cohésion qui l'empêche de passer à travers le filtre : du poids du sulfate de baryte obtenu, on conclut le rapport qu'il y a entre la potasse et la soude, ou si c'est de la potasse pure. En effet, pour des poids égaux de sulfate de potasse et de sulfate de soude, il y a nécessairement des poids inégaux d'acide sulfurique, puisque l'équivalent de la potasse étant 47 ou 590, celui de la soude n'est que 33 ou 387,2; 100 de sulfate de potasse contiennent 45,9 d'acide sulfurique, qui donneraient 134,483 de sulfate de baryte, et 100 de sulfate de soude contiennent 56,33 d'acide sulfurique, qui donneraient 164,7 de sulfate de baryte. C'est en partant de la connaissance de ces faits que l'on dose la soude d'après le poids du sulfate de baryte. Afin d'approcher davantage de la véritable proportion des deux bases, il est préférable de se servir des équivalents com-

Digitized by Google

parés à l'oxygène, parce que les nombres sont plus considérables, et que l'on peut avoir une approximation au millième. Voici d'ailleurs la série des équations qui donnent la solution : connaissant le poids P du sulfate sur lequel on opère, on déduit le poids p de l'acide sulfurique qu'il contient; si l'on représente par x le sulfate de potasse qui peut s'y trouver, il est évident que $(P-x)$ devra représenter le poids du sulfate de soude. Or, pour déterminer la quantité d'acide sulfurique que contient un poids donné de sulfate de potasse, on n'a qu'à le multiplier par l'équivalent de l'acide sulfurique et à diviser ensuite par celui du sulfate de potasse. En effet, $100 + \frac{500}{1090} = 45{,}87$ ou $45{,}9$, qui est juste la quantité d'acide sulfurique que contiennent 100 de sulfate de potasse, comme on l'a vu plus haut; $x\frac{500}{1090}$ sera donc le poids de l'acide sulfurique du sulfate de potasse contenu dans P. De même $(P-x)$ représentant le sulfate de soude $(P-x)\frac{500}{887{,}2}$ représentera de même l'acide sulfurique de ce sulfate; donc

$$x\frac{500}{1090} + (P-x)\frac{500}{887{,}2} = p;$$

car on se rappelle que p est le poids de l'acide sulfurique total déduit du sulfate de baryte, équation qui devient :

$$x\frac{1}{2{,}180} + (P-x)\frac{1}{1{,}774} = p, \text{ et enfin}$$

$$x\frac{P\times 2{,}180 - p\times 3{,}867}{0{,}406}$$

La différence entre les équivalents de la soude et de la potasse est assez grande pour que ce moyen soit exact quand la proportion de soude est un peu considérable; mais, quand, au contraire, elle est faible, on ne peut pas être certain de son résultat.

On arrive de la même manière avec une dissolution titrée de chlorure de barium. Ce procédé nécessite une série de filtrations; mais, en opérant sur une dissolution de 10 grammes, en complétant $\frac{1}{2}$ litre de dissolution comme pour les essais de potasse, on arrive très-promptement au résultat au moyen de trois ou quatre essais successifs. On emploie deux liqueurs normales : la première doit être telle que 1 litre contienne 23^g, 86 de chlorure de barium sec; 50 centimètres cubes de cette liqueur contiendront

Digitized by Google

1g, 193 de chlorure de barium, qui, versés dans le même volume de la dissolution de sulfate, doivent précipiter tout l'acide sulfurique, si le sulfate de potasse est pur; mais, s'il y a du sulfate de soude, il y aura encore de l'acide sulfurique. Le calcul montre que, pour chaque centième de sulfate de soude, il faut 0g,0027 de chlorure de barium. On a donc une seconde liqueur normale constituée de telle manière que chaque centimètre cube contienne cette quantité de chlorure de barium, ce que l'on obtient en dissolvant 2g,7 de chlorure de barium dans l'eau distillée et complétant 1 litre. On fait un premier essai avec les 50 centimètres cubes de la première liqueur normale, et l'on vérifie s'il y a encore de l'acide sulfurique en ajoutant un peu de chlorure de barium.

S'il n'y a plus de précipité, le sulfate de potasse est pur; s'il y a encore du précipité, c'est la preuve qu'il y a du sulfate de soude. On recommence donc l'essai avec 50 centimètres cubes de la première dissolution normale, puis on y ajoute 5 centimètres cubes de la seconde; et, lorsque la liqueur est éclaircie, on voit s'il y a précipitation nouvelle ou non; s'il y a précipité, il y a plus de 5 pour 100 de sulfate de soude; s'il n'y en a pas, c'est qu'il y en a probablement moins. On recommence alors en n'ajoutant la seconde liqueur normale que successivement par demi-centimètres cubes, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus par cette dissolution. Donc, comme on le voit, chaque centimètre cube correspond à 1 centième de sulfate de soude. On n'a plus qu'à transformer, par le calcul, en carbonate les qualités respectives de sulfates de potasse et de soude.

M. Pesier, pharmacien à Valenciennes, a proposé un procédé assez simple et facile à exécuter, et qui semble avoir été adopté par quelques industriels : ce mode d'essai est fondé sur le principe que nous avons vu pratiqué pour la purification du nitre, etc.; c'est-à-dire, qu'une dissolution saturée d'un sel peut en dissoudre d'autres. M. Pesier détermine la quantité de soude dans les potasses en transformant ces potasses en sulfate, et les traitant par une dissolution saturée de sulfate de potasse pur à +20°. Cette température de saturation présente un inconvénient assez grand, en ce qu'elle s'éloigne sensiblement de la température moyenne que l'on aurait dû prendre de préférence.

Pour opérer, il traite 50 grammes de la potasse à essayer par de l'eau distillée; il neutralise par de l'acide sulfurique. La potasse ainsi changée en sulfate est traitée par 100 centimètres de la disso-

Digitized by Google

lution de sulfate de potasse, et l'on filtre dans une éprouvette où l'on complète 300 centimètres cubes : on agite pour rendre la liqueur homogène, puis on y introduit un aréomètre particulier qui porte 2 échelles dont les zéros sont à la même hauteur; l'une d'elles indique les niveaux d'effleurement dans une solution saturée de sulfate de potasse aux diverses températures; l'autre, qu'il nomme *l'échelle sodique*, indique les centièmes de soude; il est nécessaire de plonger un thermomètre exact dans l'éprouvette et d'observer la température en même temps que le niveau d'affleurement sur les deux échelles; évidemment si la solution de sulfate de potasse a pris du sulfate de soude, sa densité a augmenté, l'aréomètre s'est moins enfoncé dans la dissolution, et il y aura un certain nombre de degrés de l'échelle sodique au-dessous du degré indiqué pour l'échelle de la dissolution de sulfate de potasse pur, dont 3 degrés équivalent à peu près à 1 de l'échelle sodique. Ainsi une différence de 12° de l'échelle thermométrique du sulfate de potasse pur correspond à peu près à 4° de l'échelle sodique : ces 4 degrés représentent 4 centièmes de soude dans la potasse. Cet instrument, nommé *natromètre* par M. Pesier, n'a pas présenté une exactitude suffisante à tous les industriels, quelques-uns nous ayant assuré qu'une même potasse leur avait donné des évaluations très-différentes de la quantité de soude : cette inexactitude pouvait tenir à l'imperfection de l'instrument ou à un dérangement de l'échelle collée dans l'intérieur de sa tige, ou bien à ce que le thermomètre était mauvais.

En tout cas, il est fondé sur l'opinion non exacte que l'eau saturée d'un sel n'en peut plus dissoudre; en effet une eau saturée d'un sel à une température donnée n'en peut plus dissoudre si on le fait agir sur le même sel pur; mais, si le sel est impur, les sels étrangers qui se dissolvent peuvent modifier la solubilité du sel qui sert à faire l'essai pour changer ainsi la densité, et donner dans ce cas une appréciation inexacte en ce qu'elle peut indiquer plus ou moins de soude qu'il n'y en a réellement.

Ce mode d'essai est cependant très-commode, en ce qu'il se fait très-rapidement.

Enfin on peut déterminer très-exactement la proportion de soude en transformant encore la potasse en sulfate neutre, et en traitant un poids déterminé par la proportion de sulfate d'alumine pur nécessaire pour transformer le sulfate en alun, concentrant la dissolution au point de pouvoir cristalliser et laissant cette cristallisation s'opérer lentement par le refroidissement. On pèse alors la capsule

Digitized by Google

avec le contenu; puis on décante l'eau-mère, et l'on recueille les cristaux sur plusieurs doubles de papier à filtre sans en perdre, on les écrase et on les laisse s'essorer parfaitement; pendant ce temps, la capsule, bien lavée et séchée, est posée de nouveau : la différence avec le poids obtenu primitivement représente le poids des cristaux et de l'eau-mère : pesant ensuite les cristaux essorés, on en déduit le poids de l'eau-mère dont on a du observer la température qui sert à calculer ce que cette eau peut contenir encore d'alun en dissolution et dont on ajoute le poids à celui des cristaux ; la table de solubilité de l'alun aux diverses températures donne le moyen de trouver ce que cette eau-mère peut contenir d'alun. La table ne donnant pas la solubilité pour chaque degré, mais pour des différences de 5 degrés seulement, il faut ajouter $0^g,625$ d'alun par chaque degré au-dessus de la quantité indiquée dans la table pour le degré de chaleur au-dessous de celui de l'observation. Or, comme 100 grammes de sulfate de potasse produisent $550^g,9$ d'alun cristallisé, on voit si la quantité d'alun obtenu correspond à 1 gramme ce sulfate de potasse pur. S'il y a une différence, elle représente du sulfate de soude que l'on transforme par le calcul en carbonate de soude, ce qui donne la quantité de soude contenue dans la potasse. Le sulfate d'alumine contenant toujours une certaine proportion d'alun, celle-ci doit être déterminée d'avance pour déduire du poids total obtenu celui de l'alun du sulfate d'alumine.

Les potasses et les soudes qui ont été fortement chauffées sur la sole des fours contiennent toujours des quantités plus ou moins sensibles d'acide silicique ou d'alumine, dont il est souvent nécessaire de tenir compte; on doit sursaturer un poids donné de ces alcalis par l'acide chlorhydrique pur, évaporer à siccité, reprendre par l'eau légèrement acidulée, filtrer, puis séparer la silice, que l'on peut peser après l'avoir lavée et calcinée. La liqueur filtrée contient l'alumine que l'on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque, pour la filtrer, laver et calciner avant de la peser.

Les potasses et les soudes peuvent quelquefois contenir des oxydes de fer, de cuivre, etc.; lorsque ces alcalis doivent être employés pour fabriquer du verre, du cristal, des émaux, etc., l'on doit s'assurer de leur présence, qui communiquerait à ces produits des colorations que l'on cherche à éviter, ou altérerait les couleurs que l'on veut obtenir. Il est facile de s'assurer de la présence ou de l'absence de ces oxydes : on ajoute à l'alcali que l'on essaye de l'acide chlorhydrique pur, dont on met un léger excès, puis une ou

Digitized by Google

deux gouttes d'acide nitrique, afin de peroxyder le fer, s'il y en a; on évapore à siccité; puis on calcine légèrement pour être certain de ne pas laisser un excès d'acide; on reprend par l'eau distillée, et l'on traite par une petite quantité de prussiate de potasse qui produit une coloration bleue due à la formation du bleu de Prusse, s'il y a du fer, et une coloration brun-rouge, s'il y a du cuivre. Quelquefois les potasses contiennent du manganèse, mais en très-petite quantité; sa présence n'est pas alors à craindre, car il y est à l'état d'acide manganeux et presque toujours on en ajoute pour ces fabrications.

Gay-Lussac, dans son Instruction pour l'alcalimétrie, a donné une table des quantités de carbonate de potasse et de potasse pure qui correspondent aux divers degrés alcalimétriques: nous pensons qu'il est aussi utile de donner les quantités de carbonate de soude et de soude pure qui correspondent à ces degrés; car on emploie la soude au moins en aussi grande quantité que la potasse, à laquelle on doit toujours la substituer lorsqu'il n'y a pas d'inconvénient particulier pour le produit que l'on veut obtenir, d'abord parce qu'elle est d'un prix moins élevé, ensuite parce qu'il faut, en poids, une quantité de soude moins considérable pour avoir des combinaisons semblables.

TITRE pondéral.	TITRE alcalimétrique du commerce.	POTASSE hydratée.	CARBONATE de potasse.	SOUDE hydratée.	CARBONATE de soude.
1°	1,04	1,19	1,47	0,85	1,126
2	2,08	2,38	2,94	1,70	2,252
3	3,12	3,58	4,40	2,55	3,378
4	4,16	4,76	5,87	3,40	4,504
5	5,20	5,95	7,33	4,25	5,630
6	6,24	7,14	8,80	5,10	6,756
7	7,28	8,33	10,27	5,95	7,882
8	8,32	9,52	11,73	6,80	9,008
9	9,36	10,72	13,20	7,65	10,134
10	10,40	11,91	14,67	8,50	11,260
11	11,44	13,10	16,13	9,35	12,386
12	12,48	14,29	17,60	10,20	13,512
13	13,52	15,48	19,07	11,05	14,638
14	14,56	16,67	20,53	11,90	15,764
15	15,60	17,86	22,00	12,75	16,890
16	16,64	19,05	23,47	13,60	18,016
17	17,68	20,24	24,93	14,45	19,142
18	18,72	21,43	26,40	15,30	20,268
19	19,76	22,62	27,87	16,15	21,394

Digitized by Google

TITRE pondéral.	TITRE alcalimétrique du commerce.	POTASSE hydratée.	CARBONATE de potasse.	SOUDE hydratée.	CARBONATE de soude.
20	20,80	23,81	29,33	17,00	22,520
21	21,84	25,00	30,80	17,85	23,646
22	22,88	26,19	32,27	18,70	24,772
23	23,92	27,38	33,73	19,55	25,898
24	24,96	28,57	35,20	20,40	27,024
25	26,00	29,76	36,67	21,25	28,150
26	27,04	30,96	38,13	22,10	29,276
27	28,08	32,15	39,60	22,95	30,402
28	29,12	33,34	41,07	23,80	31,528
29	30,16	34,53	42,53	24,65	32,654
30	31,20	35,72	44,00	25,50	33,780
31	32,24	36,91	45,47	26,35	34,906
32	33,28	38,10	46,94	27,20	36,032
33	34,32	39,29	48,40	28,05	37,158
34	35,36	40,48	49,87	28,90	38,284
35	36,40	41,67	51,34	29,75	39,410
36	37,44	42,86	52,80	30,60	40,536
37	38,48	44,05	54,27	31,45	41,662
38	39,52	45,24	55,74	32,30	42,788
39	40,56	46,43	57,20	33,15	43,914
40	41,60	47,62	58,67	34,00	45,040
41	42,64	48,81	60,14	34,85	46,166
42	43,68	50,00	61,60	35,70	47,292
43	44,72	51,20	63,07	36,55	48,418
44	45,76	52,39	64,54	37,40	49,544
45	46,80	53,58	66,00	38,25	50,670
46	47,84	54,77	67,47	39,10	51,796
47	48,88	55,96	68,94	39,95	52,922
48	49,92	57,15	70,40	40,80	54,048
49	50,97	58,34	71,87	41,65	55,174
50	52,01	59,53	73,34	42,50	56,300
51	53,05	60,72	74,80	43,35	57,426
52	54,09	61,91	76,27	44,20	58,552
53	55,13	63,10	77,74	45,05	59,678
54	56,17	64,29	79,20	45,90	60,804
55	57,21	65,48	80,67	46,75	61,930
56	58,25	66,67	82,14	47,60	63,056
57	59,29	67,86	83,10	48,45	64,182
58	60,33	69,05	85,07	49,30	65,308
59	61,37	70,25	86,54	50,15	66,434
60	62,41	71,44	88,00	51,00	67,560
61	63,45	72,63	89,47	51,85	68,686
62	64,49	73,82	90,94	52,70	69,812

Digitized by Google

TITRE pondéral.	TITRE alcalimétrique du commerce.	POTASSE hydratée.	CARBONATE de potasse.	SOUDE hydratée.	CARBONATE de soude.
63	65,53	75,01	92,40	53,55	70,938
64	66,57	76,20	93,87	54,40	72,064
65	67,61	77,39	95,34	55,25	73,190
66	68,65	78,58	96,80	56,10	74,316
67	69,69	79,77	98,27	56,95	75,442
68	70,73	80,96	99,74	57,80	76,568
69	71,77	82,15	101,21	58,65	77,694
70	72,81	83,34	102,68	59,50	78,820
71	73,85	84,53	104,15	60,35	79,946
72	74,89	85,72	105,62	61,20	81,072
73	75,93	86,91	107,09	62,05	82,198
74	76,97	88,10	108,56	62,90	83,324
75	78,01	89,29	110,03	63,75	84,450
76	79,05	90,49	111,50	64,60	85,576
77	80,09	91,68	112,97	65,45	86,702
78	81,13	92,87	114,44	66,30	87,828
79	82,17	94,06	115,53	67,15	88,954
80	83,21	95,25	116,72	68,00	90,080
81	84,25	96,44	118,19	68,85	91,206
82	85,29	97,63	119,66	69,70	92,332
83	86,33	98,82	121,13	70,55	93,468
84	87,37	100,01	122,50	71,40	94,584
85	88,40	101,20	123,97	72,25	95,710
86	89,44	102,39	125,44	73,10	96,836
87	90,48	102,58	126,91	73,95	97,962
88	91,52	103,77	128,38	74,80	99,088
89	92,56	104,96	129,85	75,65	100,214
90	93,60	106,15	131,32	76,50	101,340
91	94,64	107,34	132,79	77,35	102,466
92	95,68	108,53	134,26	78,20	103,592
93	96,72	109,72	135,73	79,05	104,718
94	97,70	110,91	137,20	79,90	105,844
95	98,80	112,10	138,67	80,75	106,970
96	99,84	113,29	140,14	81,60	108,096
97	100,89	114,48	141,61	82,45	109,222
98	101,94	115,67	143,08	83,30	110,348
99	102,98	116,86	144,27	84,15	111,474
100	104,02	118,05	145,74	85,00	112,600

Les potasses et les soudes du commerce, mais principalement les potasses, ont souvent besoin d'être purifiées, surtout pour la fabrication du cristal, des savons mous, de l'iodure et du cyanure

Digitized by Google

de potassium. Cette opération a pour but non-seulement d'éliminer autant que possible le sulfate de potasse et le chlorure de potassium, mais encore la soude que quelques-unes contiennent en assez grande quantité, surtout depuis que l'on fait des potasses factices au moyen du sulfate de potasse : ce dernier sel, lorsqu'il provient des fabriques de soude de varech, contient souvent jusqu'à 12 ou 15 pour 100 de sulfate de soude, qu'il est presque impossible, ou au moins très-difficile, de séparer, ces deux sels formant une combinaison très-soluble. Ce n'est qu'après la fabrication de la potasse qu'on arrive à diminuer la soude au moyen d'un procédé pour lequel M. J. T. Toupier a pris un brevet de quinze ans, le 10 mai 1855. Ce brevet a pour objet principalement la purification des potasses provenant des vinasses de distillation des betteraves dans lesquelles se trouvent quelques acides organiques, plus l'acide sulfurique qui a été ajouté pour la fermentation. M. Toupier y ajoute alors une proportion convenable de chaux pour neutraliser les acides. Les sels organiques de chaux qui sont assez ou très-solubles, surtout l'acétate, réagissent sur le sulfate de potasse en produisant le sulfate de chaux à peine soluble et des sels organiques solubles de potasse, qui se transforment en carbonate pendant la calcination. On n'a donc alors à éliminer que du chlorure de potassium et du carbonate de soude, dont ces matières séchées à l'état de salin contiennent 29 pour 100. La chaux ne doit être employée qu'en quantité justement nécessaire pour neutraliser les vinasses qui ne doivent agir ni sur le papier bleu ni sur celui qui est rougi. Les salins obtenus par ce moyen contiennent ordinairement :

Sulfate de potasse.	1
Chlorure de potassium. . .	17
Carbonate de potasse.. . .	52
Carbonate de soude. . . .	30
	100

tandis que, lorsqu'on se contente d'évaporer et de calciner les vinasses sans addition de chaux, les salins obtenus contiennent en moyenne :

Sulfate de potasse.	10
Sulfure de potassium.	3
Chlorure de potassium. . . .	16
Carbonate de potasse.	42
Carbonate de soude.	29
	100

Digitized by Google

On évite ainsi complétement la présence du sulfure de potassium, toujours nuisible; et l'on y trouve 52 de carbonate, au lieu de 42.

On lessive le salin comme d'ordinaire; la purification s'obtient par le moyen de cristallisations successives et interrompues par des repos qui facilitent le dépôt des sels moins solubles; on sépare les sels qui se déposent pendant les concentrations, et qui sont un mélange de carbonate de soude et de chlorure de potassium. La lessive décantée des chaudières dans des cristallisoires, après l'avoir laissée s'éclaircir, laisse cristalliser du chlorure de potassium seul par le refroidissement, et, en multipliant plus ou moins les concentrations et les mettant à des densités de plus en plus grandes, on obtient des potasses qui peuvent avoir pour composition :

	Carbonate de potasse.	90,00		
	Sulfate de potasse.	0,50		
	Chlorure de potassium. . . .	4,75		
	Carbonate de soude.	3,25		
	Eau.	1,50		
		100,00		
ou	Carbonate de potasse. . . .	95,00	à	97,00
	Chlorure de potassium. . . .	2,00	à	1,25
	Carbonate de soude.	1,25	à	0,00
	Eau.	1,75	à	1,75
		100,00	à	100,00

Le mélange de carbonate de soude et de chlorure de potassium est facile à séparer : nous ne saurions trop recommander ce procédé, que M. Toupier a déjà concédé à de nombreux industriels, et qui, avec de légères modifications, pourrait facilement être appliqué à la purification des potasses de toute espèce de provenance.

BORATE DE SOUDE ou **BORAX**, $NaO,2\ BO^3 = 100,8$ ou $1259,5$

Le borax se trouve dans la nature, en Transylvanie, en Saxe, en faible quantité; en Perse, en Chine, dans la Tartarie thibétaine, dans l'Inde proprement dite, à Ceylan, au Pérou; mais toutes ces localités n'en produisent que des quantités insignifiantes, excepté la Tartarie et l'Inde, qui fournissaient jadis tout le borax du commerce; il était connu sous le nom de *tinkal*, et se présentait sous forme de cris-

Digitized by Google

taux brisés, jaunâtres, qui avaient besoin d'une purification, laquelle s'opérait difficilement, faute de raisonnement : cette purification se faisait en Hollande. Maintenant le borax se fait presque exclusivement au moyen du carbonate de soude et de l'acide borique de Toscane, qui, ayant été monopolisé par une compagnie anglaise, fait monter ce sel à un prix excessif; on commence à en faire au moyen du borate de chaux et de magnésie qui vient du Pérou. Le borax était connu des anciens, qui n'avaient aucune idée de sa nature, et le nommaient *chrysocalque*.

Le borax cristallise facilement en gros prismes obliques, à base rectangulaire, souvent modifiés par des troncatures sur les arêtes parallèles à l'axe. Ces cristaux contiennent 10 équivalents ou 47,2 pour 100 d'eau; ils sont légèrement efflorescents : lorsqu'on les chauffe, ils fondent dans leur eau de cristallisation; la matière se boursoufle considérablement en continuant à chauffer, puis à la chaleur rouge le sel fond tranquillement et prend l'état vitreux en se refroidissant; on peut le tirer en fil très-fin pendant qu'il est encore mou. Le verre produit est incolore.

Le borax, en fondant, peut dissoudre facilement les oxydes métalliques, dont quelques-uns lui donnent des couleurs particulières qui servent à les caractériser : aussi l'emploie-t-on comme moyen de reconnaître la présence de divers métaux ou combinaisons métalliques dans les minéraux et les produits des arts, au moyen du chalumeau. On se sert pour cela des coupelles de Lebaillif, qui sont faites avec un mélange de terre à porcelaine et de terre de pipe, ou simplement d'un fil fin de platine recourbé à l'une de ses extrémités de manière à former un petit anneau dans lequel on fixe un morceau de borax vitrifié que l'on fond au chalumeau, ce qui produit une petite sphère sur laquelle on projette quelques parcelles de la matière à essayer, et l'on chauffe de nouveau, pour que le borax, en fondant, puisse dissoudre les oxydes; par la coloration produite on décèle l'oxyde métallique que l'on cherche à reconnaître.

Le borax a une saveur et une réaction alcalines très-prononcées : il est très-soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid.

100 parties d'eau dissolvent en borax à 10 équivalent d'eau :

2,83	à +	0°
4,65	à +	10°
7,83	à +	20°
11,90	à +	30°

Digitized by Google

17,90	à + 40°
40,43	à + 60°
76,49	à + 80°
201,43	à + 100°

Lorsqu'on a ainsi dissous du borax jusqu'à saturation à la température de 100°, dès que cette température a baissé jusqu'à + 79°, elle abandonne des cristaux d'une autre forme jusqu'à + 56°; ce sont des octaèdres qui ne contiennent que 5 équivalents ou 30,8 pour 100 d'eau. Ce borax, qui est connu sous le nom de *borax octaédrique*, est choisi de préférence pour frotter les métaux rougis que l'on veut souder, parce qu'il a plus de cohésion que le borax ordinaire et ne s'écrase pas comme lui. Quand la température de la dissolution est arrivée à + 56°, il faut décanter immédiatement l'eau-mère, sans quoi des cristaux à 10 équivalents se formeraient par-dessus le borax octaédrique.

Le borax s'obtenait jadis exclusivement du tinkal, ainsi que nous l'avons dit; depuis quelque temps on s'en sert de nouveau, par suite de l'accaparement de l'acide borique; mais c'est la même compagnie qui, pour empêcher la concurrence, s'est aussi emparée de ce produit. Ce tinkal, ordinairement jaunâtre, est gras au toucher et recouvert d'une croûte terreuse retenue à la surface des cristaux par une substance huileuse; pour le purifier, il faut enlever cette huile, qui est peu soluble dans l'alcool même bouillant; les alcalis, au contraire, s'enlèvent facilement. En Hollande, on traitait le tinkal pulvérisé par un lait de chaux qu'on laissait agir un certain temps; on préfère les laver avec une dissolution de soude marquant 5°, qui forme avec cette huile un savon soluble dont on peut retirer la soude en le calcinant : on lave ensuite le borax avec de l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser. Il est plus simple et plus économique de calciner le tinkal, ce qui détruit l'huile, et de le reprendre ensuite par l'eau bouillante en quantité telle que la dissolution marque 21° à l'aréomètre de Baumé.

La plus grande partie du borax est fabriquée directement avec le carbonate de soude et l'acide borique de Toscane, qui est souvent très-impur, car il ne contient que de 75 à 83 d'acide borique hydraté; aussi dans beaucoup de fabriques commence-t-on par le purifier en le faisant cristalliser par dissolution.

Pour obtenir le sel, on dissout 1,200 kilogrammes de cristaux de soude dans 2,000 litres d'eau bouillante, dans une chaudière, en y

Digitized by Google

comprenant les eaux-mères d'opérations précédentes. Cette chaudière doit avoir une capacité double du volume que doit occuper le mélange, en raison de la vive effervescence qui se produit chaque fois que l'on ajoute de l'acide borique. Lorsque le carbonate de soude est entièrement dissous, on ajoute 1,000 kilogrammes d'acide borique cristallisé par fractions de 5 kilogrammes au plus, ayant soin de n'en ajouter que quand l'effervescence a tout à fait cessé. La chaudière est munie d'un couvercle, pour éviter la perte de chaleur; la dissolution est chauffée par de la vapeur d'eau, circulant dans un serpentin S placé au fond de la chaudière A, qui est concave et porte au centre (*fig.* 169) un gros robinet B, servant de vidange pour le liquide contenant le dépôt qui se forme. La vapeur est produite par un générateur qui permet d'envoyer la vapeur où elle est nécessaire, au moyen de tuyaux munis de robinets que l'on ouvre ou ferme au besoin. La vapeur produite dans la chaudière s'échappe par un tuyau D, adapté à son couvercle. Au niveau supérieur du serpentin, la chaudière porte latéralement un autre robinet C, par lequel on soutire la liqueur claire que l'on reçoit dans des cristallisoirs A, en bois (*fig.* 170), doublés de plomb et disposés au-dessus d'un bac B destiné à recevoir les eaux-mères : on fait écouler celles-ci en enlevant les tringles C, qui bouchent les ouvertures pratiquées au fond de chaque cristallisoir.

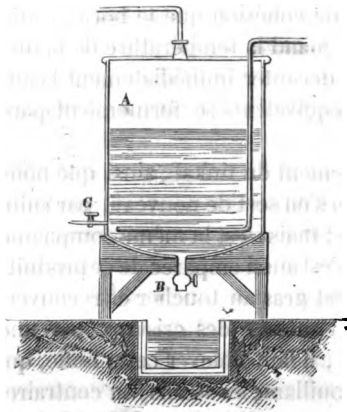


Fig. 169

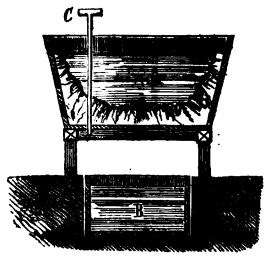


Fig. 170

Obtenus de cette manière, les cristaux, quoique en masse assez considérable, n'ont pas assez de solidité, et ont en outre besoin d'une purification : on les redissout, pour cela, dans une quantité d'eau suffisante pour dissoudre la quantité de borax que la capacité de la chaudière peut tenir en dissolution. Cette chaudière est en bois, doublée de plomb intérieurement, et munie d'un couvercle ayant au milieu une ouverture O que l'on recouvre à volonté. On commence par y introduire la quantité d'eau convenable que l'on chauffe à l'ébullition

Digitized by Google

par la vapeur, comme il est indiqué dans la figure 169. Cette chaudière A (*fig.* 171) est à fond plat, car il ne se forme plus ici de dépôt, et elle n'a qu'un robinet R latéral, situé au niveau du serpentin de la vapeur, pour faire écouler la dissolution dans les cristallisoirs lorsqu'elle est arrivée au degré convenable. Quand l'eau est parvenue à une température voisine de l'ébullition, on introduit le borax à dissoudre par fractions dans une corbeille C en tôle, percée de trous; on la suspend à la partie supérieure de l'eau au moyen d'un crochet passé dans son anse et d'une tringle mobile. On renouvelle le chargement de la corbeille dès que le précédent est entièrement dissous, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la dissolution bouillante marque 21° à l'aréomètre de Baumé; on ajoute 10 pour 100 de carbonate de soude.

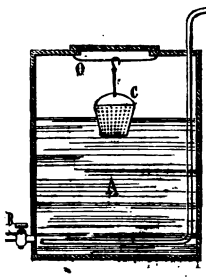


Fig. 171.

On la fait alors couler au moyen du robinet dans les cristallisoirs pour lesquels on est forcé de prendre des dispositions particulières, afin de retarder le refroidissement, ce qui fait obtenir des cristaux beaucoup plus compactes, quoique contenant une même quantité d'eau, parce qu'ils ne résultent pas du groupement d'une foule de petits cristaux faiblement soudés les uns aux autres, mais de gros cristaux qui ont pu prendre un accroissement normal. La solidité des cristaux est une condition essentielle pour en trouver le placement, à cause de leur usage pour les soudures, que l'on doit faire en frottant les pièces rougies avec un fragment de borax.

Ces cristallisoirs doivent être placés dans un endroit à l'abri de toute vibration, qui, hâtant la cristallisation, empêcherait d'arriver au résultat que l'on désire; de plus, il faut que le refroidissement s'opère avec une grande lenteur : c'est pourquoi l'on fait les opérations sur des quantités considérables à la fois, jamais moins de 1000 kilogrammes ordinairement sur 9000. Ces cristallisoirs sont en bois et doublés de plomb, pour éviter la coloration. Pour ralentir le refroidissement, ils sont renfermés dans une sorte d'étuve en maçonnerie parfaitement close; les parois des cristallisoirs sont à une petite distance de celles de l'étuve, et les interstices remplis de sciure de bois ou de poussier de charbon, qui, mauvais conducteurs, retardent encore le refroidissement; enfin, pour éviter celui que produirait l'évaporation, chaque cristallisoir est muni d'un couvercle : de cette manière, ce n'est qu'après environ 1 mois

Digitized by Google

que la température est abaissée à + 30°; on décante l'eau-mère, et l'on trouve des cristaux isolés qui en général sont volumineux comme le demande le commerce; ceux qui sont de trop petite dimension sont redissous pour les ajouter à une nouvelle cristallisation. L'importance de ces précautions est assez grande pour qu'il soit utile de voir la construction de l'étuve (*fig.* 172). Le cristallisoir A repose sur des tasseaux qui l'isolent du sol, ayant en B une rigole dans laquelle s'écoule la vapeur condensée, qui s'échappe en petite quantité par l'ouverture C du couvercle; cette ouverture sert à l'introduction de la dissolution au moyen d'un tuyau que l'on adapte au robinet de la chaudière, et qui traverse l'ouverture D ménagée dans la paroi de l'étuve, ouverture que l'on ferme dès que le cristallisoir est rempli : l'étuve est fermée en haut par une double couverture E F, dont les parois écartées l'une de l'autre diminuent les chances de refroidissement par le défaut de conductibilité de l'air compris entre elles.

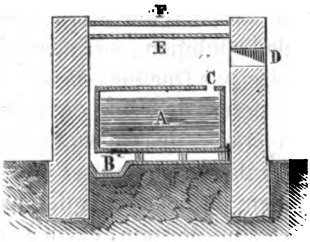


Fig. 172.

La préparation du borax octaédrique se fait de même : on concentre la dissolution jusqu'à ce qu'elle marque 30° à l'aréomètre de Baumé, la liqueur étant bouillante, on prend les mêmes précautions pour la cristallisation que dans le cas précédent; mais on siphone l'eau-mère quand la température est arrivée à 56° : cette eau-mère, placée immédiatement dans un autre cristallisoir, donne du borax ordinaire. Le borax est composé de :

Soude.	30,95
Acide borique.	69,05
	100,00

Le borax est employé : 1° dans les laboratoires et par les minéralogistes pour faire les essais au chalumeau dont il a été question plus haut; 2° pour faciliter la fusion des métaux et leur réunion en culot, parce que le borax, à une haute température, dissout presque toutes les matières qui constituent les gangues, et les liquéfie en les vitrifiant : les parcelles métalliques produites, étant plus pesantes que le verre de borax, tombent au fond et se réunissent; 3° pour faciliter la soudure des métaux qui ne peuvent adhérer si leur surface n'est pas entièrement débarrassée des oxydes se formant à la surface

Digitized by Google

des parties que l'on chauffe pour les souder : le borax dont on frotte ces parties, fondant, dissout les oxydes, et les parties métalliques bien nettes peuvent alors s'unir solidement ; 4° pour obtenir l'acide borique pur dans les laboratoires; 5° enfin le borax entre dans la composition des émaux, des couvertes de poteries fines et de porcelaine, dans celle du strass, et facilite la fixation des couleurs sur les porcelaines, émaux, etc.

La médecine en fait quelquefois usage comme fondant et sédatif, à la dose de 6 à 8 décigrammes. Quelques médecins prétendent qu'il peut remplacer le seigle ergoté dans les cas d'accouchement. On l'emploie aussi pour les maladies de la peau, intérieurement et en pommade. On le préfère au bicarbonate de soude pour le traitement de la gravelle.

Pour le traitement du *muguet*, on le mêle avec du miel dans les proportions suivantes :

Borax en poudre.	4
Miel.	32

On en compose aussi un gargarisme d'après la formule suivante :

Borax.	8
Infusion de feuilles de ronce.	250
Miel rosat.	32

On recommande aussi pour les démangeaisons un mélange de :

Borax en poudre.	1
Axonge.	8

On doit porphyriser pour que le mélange soit plus intime.

Le borax a quelquefois été falsifié, c'est surtout avec de l'alun qu'on l'a mêlé ; mais, dans ce cas, lorsqu'on le dissout dans l'eau, la réaction est acide, au lieu d'être alcaline, comme elle le serait si le borax était pur : la dissolution précipiterait par l'ammoniaque et par le chlorure de barium, quoique rendue acide au moyen de l'acide nitrique pur; la saveur serait en outre styptique, et non alcaline. Le sulfate de soude, le sel marin, sont faciles à reconnaître et par leur saveur, et par la réaction du chlorure de barium pour le premier, et du nitrate d'argent pour le second : la dissolution doit être rendue acide par l'acide nitrique pur dans les deux cas.

On peut souvent avoir à faire l'essai des borax du commerce, qui, sans fraude proprement dite, sont plus ou moins purs ; l'essai proposé par Gay-Lussac est fondé sur la différence de coloration com-

Digitized by Google

muniquée à la teinture de tournesol par l'acide borique, qui est faible et ne donne que la nuance vineuse et un acide fort comme l'acide sulfurique; on procède d'ailleurs, comme pour les essais alcalimétriques, en dissolvant 10 grammes 282 milligrammes de borax dans 50 centimètres cubes d'eau chaude; on colore avec un peu de teinture de tournesol, et l'on agit avec l'acide normal de l'alcalimètre. La coloration peut tromper tant que la liqueur est chaude, parce qu'il y a une plus grande quantité d'acide borique dissous. Aussi, lorsqu'on est aux trois quarts présumés de la saturation, doit-on laisser refroidir pour continuer jusqu'à ce que la couleur soit franchement rouge pelure d'ognon. Gay-Lussac a observé que l'acide borique et le sulfate de soude qui se trouvent dans la liqueur déguisent un peu la nuance que $\frac{1}{2}$ degré de sa burette suffit pour trancher. On sait donc, quand on est arrivé à ce point, que l'on a $\frac{1}{2}$ en plus que l'on doit retrancher.

La quantité de $10^{gr},282$ est pour le borax prismatique; pour le borax octaédrique il ne faudrait prendre que $7^{gr},845$.

BORATE BASIQUE, $NaO, BO^3 = 65,9$ ou $823,35$.

Lorsqu'on chauffe dans un creuset un mélange intime d'un équivalent de borax et de carbonate de soude, ce dernier est décomposé, l'acide carbonique se dégage avec une vive effervescence; le creuset doit avoir une capacité très-grande par rapport à la quantité de matière sur laquelle on opère, surtout si le borax n'a pas été calciné d'avance, parce que, dans ce cas, le boursouflement est considérable. Lorsque la réaction est achevée, on chauffe au rouge; le nouveau sel ne fond qu'à la chaleur rouge presque blanche; il est très-soluble, plus à chaud qu'à froid; ce qui donne le moyen de l'obtenir en cristaux qui sont d'assez grandes dimensions et contiennent 8 équivalents ou 52,11 pour 100 d'eau de cristallisation, dans laquelle ils fondent lorsqu'on les chauffe. Une particularité qu'il présente, c'est qu'alors, quand il se refroidit, il reste liquide, même à la température de zéro; ce n'est qu'à la longue qu'il se produit des cristaux peu distincts, contenant 6 équivalents ou 44,93 pour 100 d'eau de cristallisation. Selon M. Arfvedson, on peut obtenir un autre borate qui pour 3 équivalents de soude en contient 2 d'acide borique.

On connaît aussi un borate acide, qui a pour formule $NaO, 6BO^3$, que l'on obtient en traitant 3 équivalents de borax par 2 d'acide sul-

Digitized by Google

furique; la liqueur n'a pas de réaction acide, parce que l'acide sulfurique se combine avec 2 des équivalents de soude :

$$3\,(NaO, 2BO^3) + 2SO^3 = 2NaO, SO^3 + NaO, 6BO^3.$$

Le borax forme deux combinaisons avec le fluorure de sodium, l'une, $NaO, BO^3, 3NaFl$, cristallise très-facilement en prismes : ce sel très-soluble a une réaction alcaline; les cristaux contiennent 8 équivalents ou 27,26 pour 100 d'eau; les cristaux s'effleurissent par la chaleur; on obtient cette combinaison directement.

La seconde a pour formule $NaO, 2BO^3, 6NaFl$, s'obtient de même, et cristallise de la même manière; les cristaux contiennent 22 équivalents ou 35,94 pour 100 d'eau; ils s'effleurissent de même par la chaleur.

SILICATE DE SOUDE.

La soude, comme la potasse, forme un grand nombre de combinaisons avec l'acide silicique; ces combinaisons peuvent avoir lieu par la voie humide. M. Fritzchi a même obtenu un silicate de soude cristallisé en prismes rectangulaires en dissolvant l'acide silicique dans une dissolution concentrée de soude caustique; dont sa formule est $3NaO, 2SiO^3, 27HO$; c'est-à-dire qu'il contient 56,36 pour 100 d'eau. Ces cristaux sont fusibles dans leur eau de cristallisation; la liqueur se comporte comme le borate basique fondu : elle ne se solidifie qu'au bout de plusieurs jours. Par la fusion ignée on produit des silicates de soude dans lesquels, pour une partie de soude on peut faire entrer jusqu'à environ 6 fois le même poids de soude : on obtient ainsi des verres semblables à ceux que peut donner la potasse, et qui de même peuvent perdre une quantité considérable d'alcali qui se volatilise quand on prolonge l'action d'une température très-élevée. Les verres de soude ont toujours une teinte verdâtre que ne présentent pas ceux de potasse, qui disparaît par certains mélanges et s'exalte par d'autres.

On avait proposé de traiter les urines par du silicate de soude, qui y produit un abondant précipité; la réaction sur les urines putréfiées en dégageait l'ammoniaque par l'action de la soude; le précipité ne contenait plus de principe fertilisant.

VERRE, CRISTAL, STRASS.

Le verre était connu des anciens. On ne sait sur son origine

Digitized by Google

que ce qu'en dit Pline, en qui l'on ne peut guère avoir foi. Voici d'ailleurs ce qu'il raconte : Des marchands phéniciens, rapportant du natron d'Égypte, s'en servirent pour supporter le vase qui leur servait à faire cuire leurs aliments : le natron, fondant par la chaleur, entra en combinaison avec le sable qui formait le sol et produisit du verre. Il paraît qu'avant cette époque les Égyptiens connaissaient le verre, ce n'est toutefois qu'après la découverte fortuite des Phéniciens que cette fabrication se répandit ; il est probable que les Chinois la connaissaient avant les Phéniciens, mais les lettres des missionnaires n'indiquent pas à quelle époque.

La fabrication du verre avait déjà fait de grands progrès dans les temps anciens. Il existait des verreries importantes à Tyr, à Sidon, à Alexandrie ; elles produisaient des objets soufflés, taillés, dorés et colorés aussi bien que maintenant ; les ruines d'Herculanum ont fourni des vitres qui avaient été obtenues par le soufflage, comme on les fabriquait jadis exclusivement et comme on les fait encore souvent en Angleterre. Ce n'est qu'à la suite des croisades que cet art important fut introduit en Europe ; et l'on croirait à peine que ce n'est que par les soins de Colbert qu'il fut introduit en France.

Les verres sont des substances dures, transparentes ; il faut qu'ils soient inattaquables autant que possible par l'eau et la plupart des liquides acides ou alcalins qu'ils sont destinés à conserver ; ils doivent être parfaitement fusibles à une température élevée ; la cassure en est éclatante, conchoïde. La dureté dépend la composition ; car dans les verres la composition varie par la nature, la proportion et le nombre des différentes bases ; ce qui fait plusieurs espèces parfaitement distinctes par leurs qualités et les dénominations qu'ils reçoivent dans le commerce. Tous les verres sont mauvais conducteurs de la chaleur ; ils ne sont pas conducteurs de l'électricité : c'est pourquoi l'on s'en sert pour faire des supports isolants ; ils sont plus ou moins électriques par frottement, et par cette raison on en fait les plateaux des machines électriques : on a remarqué que tous ne donnaient pas aussi facilement de l'électricité, et que l'on augmente cette propriété en les maintenant un certain temps dans de l'eau en ébullition.

On peut séparer les verres en deux grandes classes : 1° les verres proprement dits, dans lesquels il n'entre jamais d'oxyde de plomb ; 2° ceux qui contiennent de l'oxyde de plomb et que l'on nomme cristaux. Chacune de ces deux espèces est composée de diverses variétés qui ont des noms particuliers.

Digitized by Google

Pour qu'un verre soit inattaquable par l'eau, il faut que le silicate qui le constitue contienne des bases terreuses ou alcalino-terreuses, et, pour que les acides ne l'attaquent pas, il faut que la proportion d'acide soit telle que la quantité d'oxygène de l'acide soit au moins 4 fois celle de l'oxygène des bases réunies, si ce n'est quand le verre contient de l'alumine.

Lorsque toutes les bases sont alcalines, c'est-à-dire potasse ou soude, le verre est plus ou moins facilement soluble dans l'eau : M. Fusch en a obtenu un qui est soluble dans l'eau bouillante seulement, et dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base dans le rapport de 2 à 1 environ.

Les différents verres utiles sont : 1° le *verre soluble*, qui est un silicate simple de potasse ou de soude, ou un silicate double de ces deux bases ; 2° le *crown-glass* et le *verre de Bohême*, qui sont des silicates double de potasse et de chaux ; 3° le *verre à vitre*, la gobeletterie ordinaire, qui sont des silicates de potasse ou de soude et de chaux ; 4° le verre à glaces, qui est toujours à base de soude et de chaux.

Les cristaux sont tous à base de potasse et d'oxyde de plomb ; l'un d'eux, qui est le cristal ordinaire, contient moins d'oxyde de plomb qu'un autre que l'on nomme *flint-glass*, et enfin qu'un troisième appelé *strass*, qui en contient plus que le flint, dans lequel on met en outre du borax.

VERRES SOLUBLES.

M. Fuchs a trouvé, dans ses recherches sur les silicates, une combinaison remarquable à laquelle il a donné le nom de verre soluble, *wasserglass ;* on l'obtient en fondant un mélange de 10 parties de quartz blanc en poudre avec 15 de carbonate de potasse et 1 de charbon. Le charbon n'est ajouté que pour faciliter la décomposition du carbonate de potasse ; la combinaison s'opère alors plus facilement. L'opération se fait dans un creuset de terre ; on a pour résultat un verre brunâtre, bulleux ; la coloration est due à un excès de charbon : il contient les sels étrangers au carbonate de potasse dont on doit le débarrasser pour l'avoir pur. Pour arriver à ce résultat, on le pile et on le laisse exposé à l'air pendant quelques jours ; il absorbe l'eau atmosphérique, devient blanchâtre : si alors on lave cette poudre avec de l'eau distillée froide, on entraîne tous les sels étrangers. On peut le laisser sécher pour le conserver dans cet état.

Digitized by Google

Lorsqu'on veut le dissoudre, il faut prendre quelques précautions : on fait bouillir 4 ou 5 parties d'eau distillée pour 1 de verre soluble ; lorsque l'eau est en ébullition, il faut ajouter le verre en poudre par petites portions ; on remue constamment la liqueur, qui ne doit pas cesser de bouillir, afin d'empêcher les parcelles de verre de se réunir, parce qu'étant agglomérées elles ne se dissoudraient que très-difficilement : cette dissolution ne s'opère que très-lentement : lorsqu'elle est concentrée, il se forme une pellicule à la surface ; mais, en agitant avec une baguette, elle se redissout ; on peut lui donner la consistance d'un sirop épais.

La dissolution doit être conservée à l'abri de l'air ; car l'acide carbonique qui s'y trouve la décomposerait à la longue, mais beaucoup moins facilement que si elle était étendue. La dissolution sirupeuse a l'aspect opalin ; quand on la concentre davantage, et qu'on lui donne une consistance visqueuse très-épaisse, elle peut être tiré en fils ; si enfin on la dessèche, la masse prend l'aspect vitreux, est incolore, transparente, la cassure est conchoïde comme celle du verre ordinaire, mais ce verre n'a pas de dureté ; il est composé de :

		Oxygène.	
Potasse.	26	4,4. . .	ou 1 équivalent.
Acide silicique. . . .	62	32,8. . .	7,4 id.
Eau.	12		
	100		

Cette combinaison, comme on le voit par cette analyse, n'est pas en rapport avec les proportions définies, et il est possible que ce soit un mélange de silicates à divers degrés de saturation ; il pourrait être formé de 1 équivalent de trisilicate et 1 de bisilicate : $KO, 3\,SiO^3 + KO, 2\,SiO^3$.

L'alcool précipite ce silicate de sa dissolution aqueuse, et les dissolutions salines dont les bases sont des oxydes non alcalins forment aussi des précipités qui sont des silicates insolubles.

Lorsque la dissolution est desséchée, ce verre ne peut plus se dissoudre dans l'eau froide ; et, si l'on applique cette dissolution, convenablement étendue, sur du bois, de la toile, du papier, ces corps deviennent presque incombustibles, parce que, l'air ne pouvant agir librement sur ces matières, celles-ci ne peuvent plus donner de flamme et se charbonnent seulement, de telle sorte que les incendies ne peuvent devenir aussi dangereux. Les matériaux combustibles qui ont servi à la construction de l'opéra de Munich, ainsi que les décorations,

Digitized by Google

ont été enduits d'une dissolution de ce verre. Lorsqu'on veut en recouvrir des étoffes destinées à être peintes, on doit y ajouter quelques substances insolubles en poudre fine obtenue par lévigation, comme de la craie, de l'oxyde de plomb ; c'est ce dernier que l'on emploie de préférence pour les toiles, qu'il n'empêche pas de rouler. Pour être ainsi employée, il faut que la dissolution du silicate ait une densité de 1,24.

Quelquefois on préfère préparer le verre soluble avec la soude. Les applications de ces silicates tendent à prendre une grande extension. Depuis les travaux de Fuchs, on les emploie en grande quantité en Allemagne ; en France, en Angleterre, dans les fabriques de toiles peintes pour les impressions. On a vu que les sels des bases non alcalines le décomposaient ; les sels insolubles agissent de même. Ainsi, lorsqu'on mêle la dissolution de verre soluble avec de la craie, au bout d'un certain temps il se forme du silicate de chaux ; c'est par suite de cette réaction que les chaux nommées hydrauliques ont la propriété de durcir dans l'eau.

M. Fréd. Kuhlmann, continuant les travaux de MM. H. Rose et Fuchs, a obtenu des résultats précieux par les applications nouvelles auxquelles on pourra faire usage du verre soluble. Ainsi, en mêlant de la craie avec une dissolution de silicate de potasse, il compose une sorte de mastic qui durcit lentement à l'air, et finit par acquérir une assez grande dureté pour qu'on puisse s'en servir pour la restauration des monuments et faire des moulures ; si l'on fait pénétrer une pierre calcaire, tendre comme de la craie, par cette dissolution, elle l'absorbe, et peut fixer même à froid une quantité de silice assez considérable ; en renouvelant à plusieurs reprises l'action successive de cette dissolution et de l'air, elle peut acquérir une dureté assez grande pour que la pierre puisse devenir susceptible de recevoir le poli : le durcissement commence par la surface, et pénètre de plus en plus dans l'intérieur.

Un simple badigeonnage avec la dissolution de silicate de potasse peut prévenir l'altération des constructions faites avec des calcaires tendres, comme ceux dont on se sert en Champagne ; avec le calcaire de l'Anjou, que l'on emploie aussi dans une partie du Maine et jusqu'à Nantes, et qui se laisse facilement couper au couteau ; avec certains calcaires du Calvados, composés de fossiles très-petits, mal agrégés et qui se séparent facilement, etc.

M. Kuhlmann, en y ajoutant des silicates métalliques colorés, peut ainsi donner aux restaurations la nuance des parties non détruites.

Digitized by Google

On a déjà fait à Paris un usage assez grand de ce mode d'emploi du silicate de potasse pour quelques constructions dont on voulait blanchir l'extérieur. Ainsi la Monnaie a été ainsi badigeonnée après le grattage. Enfin il est parvenu, au moyen de ces silicates, à faire des peintures sur pierre, sur verre, etc. (Voir les Mémoires de ce savant dans les comptes rendus de l'Académie, t. XI, p. 1335, et t. XLI, p. 162.)

M. Persor a essayé l'action du silicate de potasse sur la végétation de la vigne, et a observé que par son influence la vigne produisait beaucoup plus; on savait depuis longtemps que la *charrée*, c'est ainsi que l'on nomme le résidu du lessivage des cendres, était très-utile pour cette culture. Dans les deux cas, c'est la potasse qui seule agit. On sait en effet, que le suc du raisin contient une quantité considérable de bitartrate de potasse; il est évident que, si le sol ne peut en fournir assez, le fruit ne peut se développer; mais il faut que la matière qui fournit la potasse ne l'abandonne que lentement et successivement au sol; or le silicate de potasse proposé par M. Persoz remplit parfaitement le but qu'il s'était proposé.

VERRE DE BOHÊME.

Le verre de Bohême est le plus beau verre blanc que l'on connaisse, et son prix est bien inférieur cependant, ce qui tient au bas prix des matières premières, du combustible et de la main-d'œuvre. La beauté de ce verre dépend de la nature des matériaux qui le constituent. Au lieu du sable qui sert dans la plupart des verreries, on emploie du quartz hyalin ou cristal de roche, provenant de roches anciennes, et que l'on trouve sous forme de cailloux roulés tant sur le sol que dans les rivières du pays. Ce quartz très-dur ne pourrait pas être réduit en poudre sans de grands frais dans son état naturel; mais, avant de le soumettre à l'action des meules, on le chauffe au rouge dans des fours à réverbère, puis on le jette dans l'eau; il devient alors non-seulement cassant, mais même friable. Cette opération se fait de même pour les cailloux que l'on veut broyer pour les mêler aux pâtes de faïence, de porcelaine, pour les quartz aurifères, etc... La potasse dont on se sert est raffinée avec le plus grand soin; enfin la chaux qu'on y ajoute est préparée au four à réverbère au moyen d'un marbre saccharoïde tout à fait exempt de fer. Aussi, dans quelques-unes des verreries de ce pays, a-t-on forcé la dose de chaux au point de mettre 50 parties de chaux pour 100

Digitized by Google

de quartz. M. Perdonnet a donné le dosage suivant comme employé dans une de ces verreries :

Quartz.	100
Potasse.	75 ou 51,1 de potasse caustique.
Chaux.	50

On ajoute en outre à ce mélange, au besoin, du nitrate de potasse, de l'acide arsenieux, du peroxyde de manganèse, dans les proportions convenables pour obtenir le meilleur résultat possible.

Il n'est pas étonnant qu'un verre semblable puisse être vendu à bas prix, la chaux, qui y entre en si grande proportion, ne coûtant presque que le transport et les frais de cuisson, tandis que la potasse coûte en moyenne de 80 à 110 francs les 100 kilogrammes; mais toutes les usines ne peuvent pas observer ces proportions : en moyenne, on pratique dans les diverses verreries de Bohême le dosage suivant, qui donne un verre de première qualité :

Quartz.	100,00
Potasse raffinée. . . .	58,18 ou 39,63 de potasse caustique;
Chaux.	21,81
Acide arsénieux. . . .	0,42
Peroxyde de manganèse.	1,68
Nitrate de potasse. . .	1,68

Le peroxyde de manganèse n'est employé que lorsque les matériaux contiennent de l'oxyde de fer, qui, à l'état de protoxyde, donne facilement une couleur verdâtre que l'on cherche à éviter autant que possible. Or le peroxyde de fer, correspondant à la quantité de protoxyde que le verre contiendrait, ne donnerait pas de nuance appréciable. C'est pourquoi l'on ajoute le peroxyde de manganèse, qui, mis en quantité convenable, fait passer le fer à l'état de peroxyde en se changeant lui-même en protoxyde par l'action de la chaleur et de l'acide silicique ensemble; mais il est très-important de ne pas en ajouter un excès, parce que, contrairement à l'action colorante des oxydes de fer, le protoxyde de manganèse ne colore pas, tandis que l'oxyde rouge colore facilement en violet. Il est souvent difficile de mettre exactement la quantité convenable; c'est pourquoi l'on rencontre si souvent des verres qui ont une nuance violacée plus ou moins intense. Quand on ajoute de l'acide arsénieux, ce dernier peut agir de deux façons : chimiquement, en se transformant en acide arsénique par l'oxygène de l'excès de per-

Digitized by Google

oxyde de manganèse, qui, étant ramené à l'état de protoxyde, ne colore plus sensiblement; puis mécaniquement, parce qu'en se volatilisant à travers la masse en fusion, il rend le mélange plus parfait, et tend à faire disparaître les stries, et à faire remonter à la surface les sels qui ne se combinent pas avec le verre, ce qui est l'affinage. Ces sels sont un mélange de chlorure et de sulfate, que les verriers nomment *fiel de verre*.

Quant au nitrate de potasse, il se décompose par la chaleur, en abandonnant son acide, qui se décompose lui-même en nitrogène et oxygène, dont le dégagement agit mécaniquement comme l'acide arsénieux, et pourrait remplacer jusqu'à un certain point le manganèse pour peroxyder le fer; il agit aussi par son oxygène en brûlant les matières charbonneuses provenant du foyer, surtout quand on travaille à pots ouverts.

Le rôle de l'acide arsénieux n'est cependant pas parfaitement connu, et il faudrait se garder d'en ajouter une proportion un peu forte, qui donnerait au verre un aspect opalin.

L'oxygène qu'abandonnent le peroxyde de manganèse et le nitre agit aussi sur l'acide ulmique et les corps analogues que la potasse contient quelquefois, quand le raffinage n'a pas été fait convenablement, et qui, s'ils n'étaient brûlés par cet oxygène, donneraient au verre une nuance brunâtre qui lui fait donner le nom de *verre enfumé*. Le charbon cependant, lorsqu'il est ajouté en très-petite quantité, communique au verre une teinte jaune assez belle, que l'on fait tirer plus ou moins au brun en augmentant sa proportion; toutefois, pour obtenir ces résultats, ce n'est pas le charbon en nature qu'il faut employer, mais de la sciure de bois. On croit avoir remarqué que le bois d'aune produisait de plus belles nuances. Ce sont les produits pyrogénés résultant de la décomposition du bois sous l'influence de la chaleur, qui donnent certainement de l'uniformité à la nuance, parce qu'ils se mêlent également dans toute la masse.

En France, pour ce genre de verre, on emploie la soude au lieu de la potasse, qui est beaucoup plus chère qu'en Allemagne; on obtient ainsi des verres plus facilement fusibles que les verres à base de potasse.

Le *crown-glass*, qui sert à faire les lentilles des instruments d'optique, se fabrique en Allemagne exclusivement avec de la potasse et de la chaux : en France, on emploie un mélange de potasse, de soude et de craie; on choisit cette dernière à Bougival; elle est très-blanche et très-pure, pas autant toutefois que les calcaires sac-

Digitized by Google

charoïdes employés en Bohême. Voici les proportions qui sont employées ordinairement; n'ayant pas de quartz hyalin, on se sert de sable blanc que l'on prend à Fontainebleau, à Étampes ou à Aumont. Souvent, malgré sa blancheur, il contient de l'oxyde de fer; et, dans un grand nombre d'usines, on le traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout et le fer et la chaux qu'on y rencontre quelquefois :

Silice.	100,00
Potasse.	29,17 ou 20 de potasse caustique.
Soude.	16,66 ou 9,74 de soude caustique.
Craie de Bougival. .	16,66 ou 9,329 de chaux.
Acide arsénieux. . .	0,83

La soude est du carbonate de soude cristallisé, puis séché, pour tous les verres, cristaux, etc. En disant *potasse* ou *soude* dans les proportions des mélanges, il est bien entendu que c'est pour *carbonates de potasse* ou *de soude*. Mais, dans les analyses de ces produits fabriqués, les mots *potasse* et *soude* ne représentent que ces alcalis caustiques. On ne trouve jamais, dans l'analyse d'un verre quelconque, la quantité d'alcali nécessaire pour représenter le carbonate employé pour l'obtenir, parce qu'il s'en volatilise toujours une quantité d'autant plus considérable que la durée de la fusion est plus grande et que la température nécessaire pour l'obtenir est plus élevée.

Le *verre à vitre* est composé des mêmes matières; on en fait de deux espèces : l'un complétement incolore, l'autre légèrement verdâtre. Ce dernier ne diffère du précédent qu'en ce qu'on le fabrique avec les résidus de verre blanc, auxquels on ajoute même la portion de verre qui coule le long du pot ou creuset; car toutes ces sortes de verres se font à pot ouvert; et cette portion s'est colorée, en attaquant les briques et l'extérieur des pots. Dans la fabrication du verre à vitre, Gehlen à introduit le sulfate de soude à la place d'une partie notable au moins du carbonate, ce qui est une grande économie; mais il est nécessaire de mettre une certaine quantité de charbon pour faciliter la combinaison de l'acide silicique avec la soude du sulfate; il faut seulement n'en pas mettre un excès qui transformerait le sulfate en sulfure et colorerait fortement le verre. La proportion doit être telle qu'il se produise de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, ce que l'on obtient en mettant 1 équivalent ou 6 de carbone pour 1 équivalent ou 71 de sulfate de soude sec; dans la pratique, on est cependant forcé d'en mettre beaucoup

Digitized by Google

plus, parce que, pendant que l'on fritte le mélange avant de l'introduire dans les pots, il y a toujours une quantité de charbon assez considérable qui est brûlée.

On a essayé d'introduire le chlorure de sodium dans la fabrication du verre, sans en obtenir de bons résultats : il ne serait cependant pas impossible de le faire entrer pour une certaine proportion dans le mélange; mais il serait nécessaire, pour réussir, de faire arriver sur le mélange de la vapeur d'eau, qui, se décomposant, produirait de la soude par son oxygène et de l'acide chlorhydrique par son hydrogène. L'expérience faite en petit réussit parfaitement, et pourrait certainement réussir de même en grand par des dispositions convenables, et seulement pendant que l'on fritte.

Dans toutes les compositions de mélanges on ajoute habituellement les débris de verre de même espèce, que l'on nomme *calcin*, *groisil*, *rognures*, et qui, provenant de compositions semblables, ne changent pas sensiblement le résultat. Voici d'ailleurs les compositions adoptées dans diverses fabriques :

Sable blanc. . .	100	100	100	100
Potasse.	50	»	65	»
Soude.	»	35	»	80
Craie.	»	35	»	8
Chaux éteinte. .	12	»	6	»
Groisil.	100	180	50	110

On ajoute d'ailleurs à ces mélanges, selon que cela est nécessaire, de l'oxyde de manganèse, dont la proportion ne dépasse pas 0,4. Lorsqu'on emploie le sulfate de soude, le dosage est composé de :

Sable blanc.	100
Sulfate de soude sec.	44
Charbon de bois en poudre.	8,5
Chaux éteinte.	6
Rognures, presque à volonté.	

Le verre à vitres sert aussi à faire les globes dont on recouvre les pendules, vases, etc. Le verre à vitre coloré sert pour les carreaux communs, les fioles à médecine et la gobeletterie la plus commune; on le nomme *verre à pivette*.

VERRE À GLACES.

Le verre à glaces est composé des mêmes éléments que le verre à vitre; mais, comme les glaces doivent être parfaitement incolores,

Digitized by Google

on choisit les matières premières avec le plus grand soin. Celles qui peuvent être purifiées doivent l'être autant que possible. Si le sable dont on dispose n'est pas assez blanc, il faut lui substituer des silex que l'on traite comme le quartz hyalin en Bohême pour le broyer. A Saint-Gobin, le mélange est composé de :

Quartz très-blanc.	100
Carbonate de soude cristallisé, puis séché.	33,33
Chaux éteinte à l'air.	14,33
Rognures.	100

La fabrication s'opère par deux fusions : la première se fait dans des pots coniques de grandes dimensions et dure 15 heures environ, après lesquelles on laisse le verre s'affiner en maintenant la température; puis on le puise avec des poches pour le mettre dans des cuvettes presque carrées; et l'on élève de nouveau la température pour que sa liquéfaction soit aussi complète que possible, afin d'éviter les stries.

Dans quelques contrées on remplace la soude par la potasse. On a remarqué cependant que cette base communiquait aux glaces une teinture qui fait un effet très-mauvais quand elles sont étamées.

VERRE A BOUTEILLES.

Le verre à bouteilles devant être coloré, on n'a pas besoin de faire choix de matériaux qui ne contiennent pas d'oxydes métalliques; ceux-ci, au contraire, étant des bases, remplacent en partie les alcalis; on prend d'ailleurs pour cette fabrication les matières les moins chères, les charrées, les soudes de varech, du sable jaune, des cendres neuves; mais il est nécessaire cependant de combiner les mélanges de manière à ce que la proportion d'acide silicique contienne toujours au moins quatre fois autant d'oxygène que les bases; autrement le verre qui contient des liqueurs plus ou moins acides s'altère promptement, et les boissons y deviennent troubles. Cet accident se présente surtout dans les verres trop riches en alumine. Les matières varient selon les localités; quand on peut se procurer des soudes de varech, on les emploie; autrement, ce sont des cendres neuves et des charrées. Voici quelques dosages usités :

Sable plus ou moins ferrugineux.	100	100	100
Soude de varech.	200	60	40
Cendres neuves.	50	40	40
Charrées.	»	180	170

Digitized by Google

Argile ferrugineuse.	»	100	100
Bouteilles cassées ou calcin. . . .	100	150	100

L'analyse de ces diverses qualités de verre indique la composition finale; mais, pour que ces analyses eussent un intérêt réel pour l'industrie, il faudrait avoir en regard des analyses des mélanges celles des verres obtenus par chacun d'eux; car les fabricants ne se rendent pas toujours bien compte des changements qui arrivent dans les proportions, lorsque la fusion et l'affinage sont arrivés au point de mettre le verre en œuvre, et il est bon de prémunir les industriels contre les erreurs dans lesquelles ils tombent quelquefois.

Un des plus importants verriers de l'Europe et dont l'instruction ne peut être mise en doute (c'est un ancien élève de l'École polytechnique), avait cherché en vain pendant vingt ans le moyen de retirer la potasse des débris de verre qui ne pouvaient être refondus; il pensait que l'on devait en retirer tout ce que l'on y avait mis, et nous demandait si c'était possible. Une expérience faite sous ses yeux lui en montra la facilité, mais en même temps il reconnut que la quantité de potasse restée dans le verre était bien inférieure à celle qu'il avait mise pour son mélange. Il y a toujours, comme il a été dit précédemment, une grande quantité d'alcali volatilisée; aussi le groisil fond-il plus difficilement que le mélange primitif.

On fabrique en Allemagne un verre beaucoup moins fusible que les verres blancs ordinaires, et même que le verre vert, et l'on en fait des tubes précieux pour les analyses organiques : on n'est pas certain du procédé qui est employé; mais on obtient le même résultat en faisant une fonte avec du grosil seulement. Nous allons donner l'analyse de ces diverses espèces de verre :

VERRE DE BOHÊME.

	M. PERDONNET.	M. DUMAS.	M. BERTHIER.
Silice.	71,6	69,4	71,7
Potasse.	11,0	11,8	12,7
Soude.	»	»	2,5
Chaux.	10,0	9,2	10,3
Magnésie.	2,3	»	»
Alumine.	2,2	9,6	0,4
Oxyde de fer.	3,9	»	0,3
Oxyde de manganèse.	0,2	»	0,2
	101,2	100,0	98,1

Digitized by Google

Dans la première et la troisième, l'oxygène de l'acide est avec celui des bases dans le rapport de 4,7 à 1, et dans la seconde, de 4 à 1. La densité moyenne du verre de Bohême est de 2,396; c'est le plus léger de tous.

L'alumine que l'on trouve dans ces analyses n'entre pas, comme on l'a vu, dans les mélanges employés; elle provient de l'action plus ou moins corrosive de la potasse sur la matière des pots ou creusets.

Crown-glass anglais.

M. Dumas en a donné la composition suivante :

Silice.....	62,8
Potasse.....	22,1
Chaux.....	12,0
Alumine.....	2,6
	100,0

VERRE A VITRE.

Dans les verres à vitre on ne trouve presque jamais de potasse, surtout depuis que l'on se sert de sulfate de soude pour la fabrication; les proportions de soude et de chaux varient, et la quantité d'alumine, qui n'y est jamais qu'accidentelle, varie de même : on a avancé que l'alumine augmentait lorsqu'on diminuait la dose en chaux; les résultats trouvés par les analyses que l'on va citer montreront que c'est une opinion qui n'est pas tout à fait exacte.

VERRE PLUS DUR.

	1	2	3	4	
Silice.....	69,65	69,25	68,65	68,55	Oxygène 35,64
Soude.....	15,22	11,30	17,70	12,88	
Chaux.....	13,31	17,25	9,65	16,17	*id.* 8,92
Alumine....	1,82	2,20	4,00	2,40	8,92 × 4 = 35,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	

On voit que le n° 3 renferme moins de chaux que les autres et plus d'alumine; mais dans le n° 1, qui contient beaucoup moins de chaux que les n° 2 et 4, il y a en même temps moins d'alumine. Dans ces verres, l'oxygène de l'acide est presque exactement 4 fois celui des bases, comme on le voit par la dernière analyse.

Digitized by Google

VERRE A GLACE.

La composition du verre à glace est du même genre que celle du verre à vitre, puisqu'on se sert des mêmes matières; il n'y a de différence que dans les rapports des matières premières. Voici le résultat de l'analyse :

Silice.	75,9
Soude.	17,6
Chaux.	3,8
Alumine.	2,8
	100,1

Dans cette analyse on voit que la proportion de chaux est environ 4 fois moindre que dans le verre à vitres du n° 4, et celle de l'alumine n'est pas cependant sensiblement plus forte. Dans cette espèce de verre, le rapport de l'oxygène de l'acide silicique à celui des bases est presque de 6 à 1. La proportion de chaux et celle d'alumine, beaucoup moins grande que dans le verre à vitre, fait que cette combinaison fond beaucoup plus facilement; ce qui est nécessaire pour un verre dans lequel on exige l'absence complète de stries et de bulles : aussi est-il beaucoup plus altérable que le verre à vitre; mais l'inconvénient est compensé en ce qu'en général, servant plutôt à l'intérieur, il est moins exposé aux variations atmosphériques.

VERRE A BOUTEILLES.

La composition des verres à bouteilles présente de grandes différences dans les proportions des matières; aussi leurs qualités sont-elles très-variables; la couleur est plus ou moins foncée, selon que le verre contient plus ou moins d'oxyde de fer ; quelquefois on y trouve de la potasse, mais souvent de la soude :

BOUTEILLES DE SÈVRES.

Silice.	45,6	53,55	59,6	60,0
Potasse.	6,1	5,48	3,2	»
Soude.	»	»	»	3,1
Chaux.	28,1	29,22	18,0	22,3
Alumine.	14,0	6,10	6,8	8,0
Oxyde de fer.	6,2	5,74	4,4	4,0
Id. de manganèse. . .	»	»	0,4	1,2
Magnésie.	»	»	7,0	»
	100,0	99,99	99,4	98,6

Digitized by Google

CRISTAUX.

Dans la fabrication du cristal, la perte en alcali par la volatilisation est un peu moindre que pour les autres verres, parce que l'oxyde de plomb formant avec la silice une combinaison très-facilement fusible, la fusion totale et l'affinage peuvent se faire en moins de temps. On n'y ajoute pas de chaux ordinairement; cependant, dans les analyses suivantes citées par M. Dumas, l'une des deux indique une quantité de chaux assez sensible pour qu'on ne puisse pas supposer qu'elle y soit accidentelle.

Cristal.

Silice.	61	56,0
Potasse.	6	8,9
Oxyde de plomb. . . .	33	32,5
Chaux.	»	2,6
	100	100,0

Flint-glass de M. Guinaud.

Silice.	42,5
Potasse.	11,7
Oxyde de plomb.	43,5
Chaux.	0,5
Alumine.	1,8
	100,0

Strass de M. Donault.

Silice.	38,2
Potasse.	7,8
Oxyde de plomb.	53,0
Alumine.	1,0
	100,0

Dans le flint-glass et dans le strass on trouve des traces d'acide arsénique, et dans le strass, en outre, un peu de borax. Il est certain que presque tout l'acide borique du borax que l'on introduit dans la fabrication se volatilise pendant la fusion, puisqu'on n'en trouve plus que des traces. Les travaux d'Ebelmen montrent que cette volatilisation de l'acide borique en présence de l'acide silicique s'opère assez facilement; car c'est sur elle qu'est fondé le procédé

Digitized by Google

par lequel il est parvenu à obtenir les rubis, etc. artificiels ; procédé que nous décrirons en parlant de l'alumine.

Le rapport entre l'oxygène de l'acide et celui des bases dans ces quatre analyses est très-différent. Ainsi, d'après celle du premier cristal, ce rapport est de 9,6 à 1 ; dans celle du second, de 6,5 à 1 ; dans le flint-glass, d'environ 3,7 à 1, et dans le strass, de 3,5 à 1.

Avant de traiter des procédés employés dans les arts pour obtenir ces divers produits, il est nécessaire de connaître certaines propriétés spéciales qu'ils présentent, afin que l'on puisse comprendre l'importance de certaines précautions d'une nécessité absolue pour arriver à une bonne fabrication.

On a vu que le verre est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, et qu'il est électrique par frottement. Lorsqu'on refroidit promptement une petite masse de verre fondu, comme une goutte qu'on laisse tomber dans l'eau, la partie extérieure se solidifie immédiatement ; et cette goutte, sous forme de larme et qu'on nomme *larmes bataviques* (fig. 173.), ne pouvant plus prendre de retrait, contient dans l'intérieur la matière vitreuse encore liquide qui, en se refroidissant, est obligée d'occuper tout l'espace compris sous l'enveloppe extérieure solidifiée ; ses molécules sont écartées et comme en poudre. Ces larmes sont cependant très-résistantes, on peut frapper assez fortement sur la partie épaisse sans qu'elle se brise ; mais, si l'on en brise la queue, la masse éclate et se disperse en poudre. Ce que l'on nomme *fiole philosophique* présente un phénomène analogue. C'est une masse de fer pyriforme, qui est un peu soufflée, et que les ouvriers font pour essayer le verre d'un creuset avant de commencer à le travailler, et qu'ils détachent de la canne (*fig.* 174) : ces fioles peuvent servir de pilon, tant elles sont résistantes ; mais, si on laisse tomber une bille dans l'intérieur, le mouvement vibratoire qui en résulte la réduit en poudre.

Fig. 173.

Fig. 174.

Ce phénomène se produit d'une manière moins prononcée dans les pièces de verre qu'on laisse refroidir rapidement après les avoir fabriquées ; elles se brisent facilement et spontanément, même par les changements brusques de température. Cette propriété du verre est un inconvénient auquel on obvie en ne laissant les pièces se refroidir que très-lentement, l'opération par laquelle on obtient ce résultat se nomme le *recuit* ; elle offre aussi un moyen pour séparer ces pièces des cannes au bout

Digitized by Google

desquelles elles ont été soufflées : pour cela, l'ouvrier touche la pièce encore très-chaude avec un morceau de fer ou de bois mouillé dans le point où il faut déterminer une rupture, et la pièce se détache facilement, parce qu'il a y une fente immédiatement déterminée dans le point touché. Pour éviter que les objets fabriqués en verre et en cristal aient cette fragilité résultant d'un refroidissement trop rapide, on le recuit toujours ; mais il arrive souvent que ce recuit n'est pas fait avec tous les soins convenables, et souvent la verrerie se brise spontanément. On obvie à ce défaut en mettant les pièces dans une chaudière avec de l'eau, et l'on élève peu à peu la température jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant 1 heure, puis on laisse refroidir le plus lentement possible en couvrant la chaudière.

Lorsque le verre est exposé pendant longtemps à une température élevée voisine de la fusion, sans y atteindre, il semble se décomposer, car il devient opaque. Dans l'intérieur, on aperçoit souvent des cristaux distincts ou des noyaux cristallins au milieu d'une masse restée transparente et d'une très-grande dureté : ce phénomène, observé avec soin, d'abord par Réaumur, a été nommé par lui *dévitrification* et *porcelanisation* du verre ; Darcet ensuite, reprenant ces expériences avec le verre à bouteille, a obtenu de cette manière des produits remarquables qui pourraient servir au dallage de quelques parties d'appartements, d'autres ressemblant à des porphyres, et, au moyen de verres de diverses couleurs, le moyen de faire de grandes mosaïques. On serait étonné de voir qu'aucun fabricant n'ait encore cherché à tirer parti de cette précieuse propriété, si l'on ne savait combien il est difficile d'amener les ouvriers à souffrir un changement dans leurs habitudes ; quelques fabricants qui ont voulu essayer ont été forcés de reculer devant cette force d'inertie.

Le phénomène de la dévitrification est une véritable liquation, analogue à celle qui a produit les porphyres. M. Pelouze, dans un travail récent, a annoncé que le verre dévitrifié avait exactement la même composition que le verre non dévitrifié ; mais, dans les conditions où ce savant s'était placé, il ne pouvait manquer d'avoir ce résultat : aussi M. Dumas a-t-il opposé à cette opinion les résultats de ses analyses et de celles de M. Leblanc. Dans cette réaction il se forme deux produits : celui qui cristalise est moins fusible, il a nécessairement une autre composition que le verre primitif, et contient moins d'alcali, et l'autre, qui conserve sa limpidité, est plus fusible que le verre primitif, et plus riche que lui en alcali ;

Digitized by Google

si on les analyse séparément, on reconnaît facilement leur différence entre eux et avec le verre d'où ils proviennent; mais il est évident que, si on analyse le mélange des deux, on doit retrouver la même composition qu'avant la séparation, puisqu'on n'a rien enlevé ni rien ajouté. La partie cristalline est beaucoup plus dure et moins fusible que la partie limpide, et même que le verre primitif. Voici les résultats obtenus par M. Dumas sur les échantillons du cabinet de l'École polytechnique :

	Partie transparente.	Partie cristallisée.
Silice.	64,7	68,2
Soude.	19,8	14,9
Chaux.	12,0	12,0
Alumine.	3,5	4,9
	100,0	100,0

La dévitrification se produit principalement dans les verres qui contiennent des bases terreuses. Quand un verre a été ainsi altéré, si on le chauffe de nouveau à une température assez élevée pour fondre le tout, on ramène le verre à son premier état; mais pour cela il faut que la fusion soit complète; c'est pourquoi, lorsqu'à la lampe d'émailleur, que nous décrirons, on ne termine pas assez vite un appareil, il arrive que le verre se dévitrifie, et que l'on ne peut plus rien en faire, parce qu'on ne peut chauffer qu'au point de ramollir mais non de fondre tout à fait le verre.

Le défaut de conductibilité du verre pour la chaleur donne un moyen de le couper dans les directions que l'on veut. Lorsqu'on a déterminé d'avance une petite fente, on en approche un charbon pointu et bien rouge dans la direction que l'on veut lui faire suivre; si le charbon chauffe fortement le verre dans le point qu'il touche, l'air qui a pénétré dans la fente se dilate, écarte le verre et prolonge la fente, on éloigne un peu le charbon dans la direction nécessaire, et la fente continue à le suivre; c'est ainsi que l'on obtient des capsules en coupant de cette manière des ballons, des cornues, cassés dans leur partie supérieure, et qui sans cela ne seraient bons à rien. Berzélius a composé un charbon beaucoup plus commode que le charbon ordinaire, parce qu'il brûle toujours en pointe et facilement, sans qu'on soit obligé de souffler dessus pour entretenir sa combustion, mais seulement de temps en temps pour enlever la cendre qui se forme à la surface : sa composition se rap-

Digitized by Google

proche un peu de ce que l'on nomme *pastilles du sérail*. Pour le préparer on dissout :

50 grammes de gomme arabique dans 80 grammes d'eau.
20 id. de gomme adragante dans 120 id. d'eau.
D'une autre part, on dissout :
10 grammes de storax calamite dans 35 grammes d'alcool.
10 grammes de benjoin dans 20 id. d'alcool.

On introduit ces deux dissolutions dans un mortier, et l'on y ajoute 120 à 140 grammes de charbon de bois en poudre fine, et l'on pile assez longtemps pour en faire une pâte homogène que l'on moule en baguette au moyen d'un tube de verre légèrement conique. Pour cela on enfonce le tube, par la partie la plus large, dans la pâte, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le tube soit plein ; au moyen d'une baguette de verre ou de bois ayant le même diamètre que l'intérieur du tube, on fait sortir le charbon que l'on reçoit sur un carton ou une planche, en ayant soin de ne le tordre ni le rompre, pour le laisser sécher spontanément : ce charbon se conserve indéfiniment; et l'on peut en préparer d'avance pour l'année au moins. Le Baillif, caissier de la préfecture de police, qui pour un grand nombre d'essais imagina des procédés aussi simples qu'élégants, se servait de minces baguettes de bois qu'il faisait bouillir pendant quelque temps dans une dissolution de nitrate de plomb : lorsqu'elles sont sèchés, elles brûlent facilement sans que l'on ait besoin de souffler.

Ces moyens sont nécessaires pour les verres courbes; mais pour les verres plats on se sert toujours du diamant; Wollaston a montré comment le diamant agit pour couper dans certaines circonstances, tandis que dans d'autres il ne fait que graver un trait rugueux. Le premier cas se produit quand l'arête du diamant est curviligne ; le second, quand l'arête est droite, ou seulement si c'est une pointe irrégulière; toute pierre assez dure pour rayer le verre peut le couper comme le diamant, si la forme est la même; on préfère le diamant, parce qu'étant plus dur qu'aucune autre substance, il sert beaucoup plus longtemps.

L'air et l'oxygène sont sans action sur le verre : les corps réducteurs n'agissent pas non plus sur le verre proprement dit, mais ils réduisent à l'état métallique l'oxyde de plomb des cristaux ou verres plombeux. C'est pourquoi, lorsqu'on chauffe des tubes de cristal à la lampe d'émailleur, ils noircissent promptement, à moins que l'on ne

Digitized by Google

mette sur la mèche un peu de savon, qui, diminuant l'effet capillaire, laisse arriver moins d'huile : la flamme cesse alors d'être réductrice, et le cristal reste incolore.

L'eau agit sur quelques verres, ce sont ceux qui ne sont qu'à base de potasse ou de soude et de chaux ; l'action est d'autant plus prononcée que la proportion de chaux est plus faible : ainsi les verres à vitres, les crown-glass, les verres à glaces, sont dans ce cas. Scheele avait remarqué, il y a longtemps, que, quand on fait bouillir de l'eau dans certains verres, elle finit par devenir alcaline ; la portion de verre attaqué, qui n'est pas soluble dans l'eau et qui est un silicate de chaux, reste en suspension dans l'eau qu'elle trouble. Quelques-uns de ces verres sont très-hygrométriques. Aussi M. Regnault conseille-t-il, pour les pesées exactes des ballons qui servent à prendre les densités des gaz, d'équilibrer la balance au moyen de ballons de verre de même diamètre et de même composition, pour que l'hygrométricité de l'un compense celle de l'autre; comme pour la tare des filtres, on doit préférer a faire avec la rognure même du filtre.

Cette action de l'humidité sur certains verres finit par décomposer leur surface, qui se recouvre d'écailles minces présentant les nuances irisées des plaques minces ou des anneaux colorés : si l'on frotte les verres ainsi altérés, ces écailles se détachent, et le verre qui est au-dessous est dépoli.

Les dissolutions alcalines agissent à plus forte raison sur le verre et les acides concentrés aussi, surtout autour du bouchon et du col, de telle sorte qu'ils se soudent souvent l'un à l'autre et qu'il devient quelquefois impossible de les séparer.

Sous l'influence de la chaleur, les alcalis, les oxydes basiques attaquent le verre en produisant des silicates beaucoup plus basiques qui deviennent facilement attaquables par l'eau ou les acides.

Lorsqu'un verre est trop alcalin, les acides doivent donc l'attaquer facilement par l'action de la chaleur. L'effet des acides sur les verres altérables donne un moyen de les reconnaître, soit en chauffant dans un creuset un fragment avec du sulfate de fer ; ce sel, en se décomposant par la chaleur, donne de l'acide sulfurique qui attaque le verre, si ce dernier est de mauvaise qualité. Ce procédé, proposé par Guyton-Morveau, est remplacé avantageusement par l'action de l'acide nitrique pur et bouillant sur le verre mis en poudre : s'il a été fait dans des proportions convenables, l'acide n'a presque pas d'action sur lui.

Digitized by Google

Que le verre soit ou non alcalin, l'acide fluorhydrique l'attaque facilement par sa tendance à se combiner avec l'acide silicique pour former du fluorure de silicium; cette propriété est appliquée, ainsi que nous l'avons dit, à l'acide fluorhydrique, pour faire des gravures sur le verre. M. Hann a donné la composition d'un vernis préférable à celui de cire et de térébenthine pour cette gravure, quand on veut que les traits soient plus nets. Cet enduit est composé de vernis gras de copal, noirci par du noir de fumée, avec lequel on le broie, et dissous dans l'essence de térébenthine; on doit en mettre plusieurs couches successives, et attendre pour en mettre une nouvelle que la précédente soit parfaitement sèche; on les multiplie jusqu'à ce que la lumière ne passe que difficilement.

Cette action de l'acide fluorhydrique est encore utilisée souvent pour faire l'analyse des verres et de tous les silicates.

Les oxydes colorés, en se dissolvant par fusion dans le verre, produisent des colorations qui sont employées pour la peinture sur le verre et les émaux.

FABRICATION DU VERRE.

Les matières qui servent à faire le verre doivent être parfaitement mélangées, puis chauffées dans un four où elles subissent une calcination qui chasse d'abord l'eau que peut contenir la potasse ou la soude, et commence la combinaison : cette opération se nomme *fritte*. La matière, étant chauffée au rouge, peut être alors chargée sans inconvénient dans les pots ou creusets.

Les pots sont ouverts ou couverts, ne présentant qu'une ouverture latérale en forme de moufle, ce qui met la matière à l'abri de la fumée du combustible et de son action réductive sur l'oxyde de plomb des cristaux.

La confection de ces pots est une des choses les plus importantes de la fabrication du verre. Lorsque l'argile est d'une qualité convenable et qu'ils ont été faits avec beaucoup de soins, ils peuvent durer plusieurs mois; autrement il arrive qu'après quelques fontes ces pots crèvent, et la matière qu'ils contenaient est perdue. Le choix de l'argile est donc un point des plus importants; et l'on ne doit pas se contenter de la connaissance de sa composition, il faut encore en faire l'essai au feu. L'exemple que nous allons citer, et que nous avons fait connaître à Brongniard quand il faisait son bel ouvrage sur les argiles et les arts céramiques, est très-remarquable, et en fera voir l'importance.

Digitized by Google

L'argile de Klingelsberg, qui est excellente, donne des pots qui durent plusieurs mois : celle d'Andennes, que l'on employait auparavant dans une cristallerie voisine, était presque aussi bonne ; mais, le banc étant épuisé, l'argile du banc qui se trouvait au-dessous donna des résultats déplorables : souvent, dès la première fonte, les pots étaient percés. C'est alors qu'on eut recours à celle de Klingelsberg, qui, venant de loin, coûte fort cher. Quelque temps après, on attaqua un autre banc à Andennes. L'analyse de cette nouvelle argile donna sensiblement la même composition que celle de Klingelsberg ; et cependant elle ne produisit que de mauvais résultats. En France, dans beaucoup de verreries et cristalleries, on se sert de l'argile de forges. En général, on préfère les argiles les plus alumineuses, surtout pour la fabrication du cristal, parce qu'elles résistent mieux à l'action corrosive de l'oxyde de plomb sur les parois des creusets.

La pâte doit être formée avec 13 mesures d'argile très-alumineuse crue, 12 mesures d'argile très-siliceuse calcinée, et 3 autres de débris de vieux pots, que l'on nomme *écailles* dans quelques usines : ces deux dernières forment ce que l'on nomme le *ciment* dans l'art de la poterie. Ces diverses matières sont réduites en poudre grossière pour être parfaitement mêlées à sec d'abord, et ces poudres sont passées à travers des tamis métalliques de différentes grosseurs pour l'argile crue et le ciment. La toile métallique doit avoir 6 fils par centimètre pour l'argile crue, et 15 fils par 2 centimètres pour l'argile calcinée et les écailles de pots. Lorsque le mélange est parfaitement opéré à sec, on l'humecte assez pour en faire une pâte de consistance convenable pour être *marchée*, c'est-à-dire pétrie avec les pieds ; cette opération est répétée pendant un certain nombre de jours, et l'on humecte la pâte selon qu'il est nécessaire. Lorsque la pâte est bonne à employer, on dispose sur une sorte de table en planches, posée sur le sol, une couche de cette pâte que l'on bat fortement : on lui donne les dimensions que doit avoir le fond du pot extérieurement, puis on pose dessus un moule en bois, composé de planches réunies en cylindre autour duquel on monte graduellement le pot, en appliquant avec soin la pâte roulée en cylindre de 4 à 5 centimètres d'épaisseur et de 30 à 40 de longueur ; il faut avoir soin de réunir parfaitement les parties en les pétrissant l'une sur l'autre pendant qu'on les ajuste, pour qu'il ne reste pas la plus petite bulle d'air ; cette précaution est nécessaire pour toute espèce de poteries, creusets, etc., parce que la chaleur, en dilatant cet air, fait éclater les pièces lorsqu'on les met au feu.

Digitized by Google

Les pots ouverts ne sont que de grands creusets légèrement coniques. Les pots couverts ont une ouverture latérale à la partie supérieure; elle s'allonge comme le commencement d'un col de cornue : cette ouverture n'est arrondie que dans le haut (*fig.* 175); elle représente l'élévation et la coupe. Ils ont environ 90 centimètres de haut sur 60 de diamètre; les pots couverts, environ 70 centimètres de haut sur 60 de diamètre à la partie supérieure, et contiennent de 400 à 500 kilogrammes de matière fondue. On est quelquefois obligé de transformer un pot couvert en un pot ouvert, pendant qu'il est en travail; on y arrive facilement en projetant de l'eau au moyen d'une pompe dans l'intérieur du pot : il n'y a pas d'explosion; mais tout d'un coup la calotte se sépare au niveau du verre en fusion.

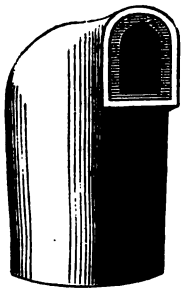


Fig. 175 A.

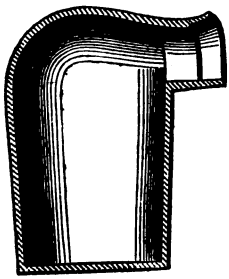


Fig. 175 B.

Lorsqu'un pot est achevé, on le porte dans une salle destinée au séchage spontané, qui doit s'opérer lentement, puis dans une autre salle chauffée; enfin dans l'arche, la dessiccation dure plusieurs mois. Les pots, avant d'être placés dans le four, doivent être chauffés graduellement, soit dans un four spécial, soit dans un four latéral à celui de fusion, comme cela se pratique dans les fours à vitre, jusqu'à ce qu'ils aient atteint une forte chaleur rouge. Cette opération préalable prévient en outre les accidents qui arriveraient si la terre, contenant quelques bulles d'air, venait à éclater quand le pot serait chargé. On doit toujours avoir un certain nombre de pots chauffés, qui soient prêts à remplacer ceux qui viendraient à crever.

La construction des fours varie un peu selon l'espèce de verre que l'on veut produire; mais elle est toujours la même pour la disposition du foyer quand le four est destiné, comme cela arrive presque toujours, à recevoir plusieurs pots ou creusets. Dans quelques cas, au contraire, le four ne doit contenir qu'un pot, et c'est la disposition la plus avantageuse lorsqu'il ne s'agit pas de produire de grandes quantités de matières, et quand ce sont des verres qui demandent beaucoup de soin dans leur préparation, comme le crown-glass destiné à fabriquer des lentilles de grandes dimensions, des

Digitized by Google

verres colorés, et même des tubes, ainsi que le pratique un ouvrier habile à Grenelle.

Les fours doivent être construits avec des briques très-réfractaires, qui ne puissent pas prendre de retrait sensible par la haute température à laquelle elles seront exposées, sans quoi le fourneau se déformerait : on augmente pour cela la proportion de ciment, qui doit en outre être beaucoup plus gros que pour les pots. On mêle 5 mesures d'argile crue avec 6 d'argile calcinée et 2 d'écailles de pots. L'argile crue est passée à travers un tamis dont la toile a 5 fils par centimètre, et les trous du tamis qui sert pour l'argile calcinée et les écailles ont 5 millimètres de côté.

Le siége du four sur lequel on pose les pots autour de la grille n'est pas formé de briques, mais d'un mélange de 5 mesures d'argile crue, 2 d'argile calcinée, 2 de cailloux fins, 2 de débris de four : ce mélange convenablement humide est fortement battu. Certaines parties du four, comme les ouvreaux, sont faites avec des briques de grande dimension, auxquelles on donne par le moulage la forme de la partie du four où l'on doit les placer : ces briques ne doivent pas être cuites, mais seulement séchées; elles se laissent tailler et couper facilement; on les fabrique avec 1 mesure d'argile crue et 3 de sable fin.

La disposition des foyers des fours et des fours eux-mêmes varie suivant la nature des combustibles que l'on doit employer; c'est ou du bois ou de la houille : le chauffage au bois est généralement abandonné comme plus coûteux et donnant moins de chaleur, ce qui fait que la fusion parfaite de la matière et son affinage demandent plus de temps. La différence entre ces fours consiste principalement dans la largeur de la grille, qui doit être plus grande quand on chauffe au bois.

Les fours à vitres sont cylindriques; la grille est au centre; le siége des pots forme un cercle autour de la grille; sur les pieds droits qui forment l'enceinte du four au niveau des pots, il y a une voûte surbaissée qui est une calotte sphérique : le siége est interrompu aux deux extrémités d'un des diamètres du four et remplacé de chaque côté par un rampant qui conduit une partie de la flamme dans des fours latéraux qui sont les *arches*, et qui servent : 1° à préparer la matière en la frittant avant de la mettre dans les pots; 2° à achever la dessiccation des pots neufs et à les chauffer; dans ces fours les arches ne servent pas à recuire le verre, qui, devant être en feuilles, quand les vitres sont préparées, exige un four spécial

Digitized by Google

pour les ramollir afin, de les étendre, puis une autre pour les recuire.

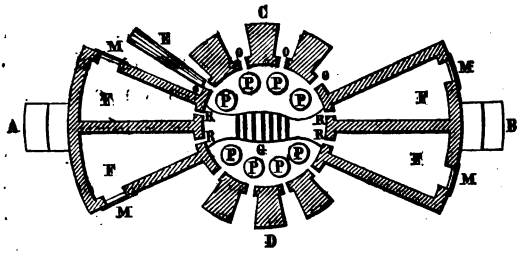


Fig 176.

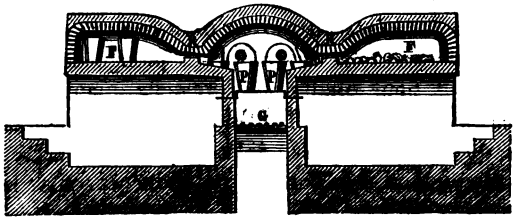


Fig. 177.

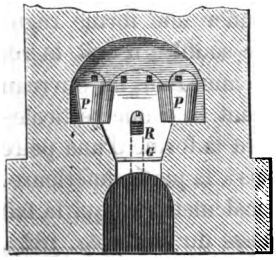


Fig. 178.

La fig. 176 représente le plan d'un four à vitres chauffé à la houille; la fig. 177, la coupe verticale suivant la ligne A B, et la fig. 178 la coupe verticale suivant la ligne C D perpendiculaire à A B.

G est la grille; P, P... sont les pots; O, O... sont les ouvreaux qui correspondent aux pots et par lesquels l'ouvrier puise la matière; R, R sont les rampants par lesquels passe la flamme pour pénétrer dans les arches F, F... qui ont des ouvertures M, M, servant à introduire et à retirer les pots vides que l'on chauffe et la matière que l'on fritte, ainsi qu'à recuire les objets fabriqués. Devant chaque ouvreau se trouve un banc de bois E, qui est à 1 ½ mètre au-dessus du sol; le maître ouvrier se pose dessus pour puiser la matière avec un instrument que l'on nomme *canne*, et se trouve ainsi assez élevé pour manœuvrer librement quand il doit souffler les pièces. Cette canne est un tube creux en fer dont le diamètre intérieur est d'environ 3 millimètres; dilaté aux deux extrémités (*fig.* 179) A et B, sa longueur est de 1 ½ mètre; la partie de ce tube que l'ouvrier tient dans les mains est enveloppée d'un cylindre de bois C D, qui préserve l'ouvrier de la chaleur qu'acquiert en peu de temps l'instrument qui le blesserait.

Fig. 179.

L'ouvrier introduit l'extrémité B de la canne dans le pot, et la

Digitized by Google

retire chargée d'une certaine quantité de verre qui y reste attachée, parce, que dès que le verre est affiné et bon à mettre en œuvre, on diminue le feu pour qu'il soit moins fluide et presque pâteux : au bout du banc se trouve placée une plaque de fer A (*fig.* 180), qui est posée sur un établi à 85 centimètres en contrebas du banc. Cette plaque, que l'on nomme *marbre*, sert à égaliser la masse de verre en la roulant pour en faire un cylindre sur lequel l'ouvrier ramène le verre qui est adhérent à la tige de la canne, au moyen d'un couteau de fer dont la lame a une échancrure demi-circulaire : il plonge de nouveau la canne dans le pot pour cueillir une nouvelle quantité de matière, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il en ait assez pour fabriquer l'objet, s'il doit être de grande dimension. Pour cueillir le verre, l'ouvrier tourne la canne quand il la sort du pot pour enrouler le verre qui coulerait sans cela; il pose la masse de verre dans une cavité hémisphérique ou pyriforme pratiquée dans un bloc de bois B contenant toujours de l'eau, pour lui donner une forme régulière. Le verre est alors trop froid pour être soufflé; il doit le réchauffer : pour cela il introduit le bout de la canne dans un ouvreau afin de le ramollir, et souffle la boule en tenant la canne verticalement; la masse de verre, étant en bas, prend la forme d'une poire *fig.* 181) dans laquelle le verre est plus épais à la partie inférieure.

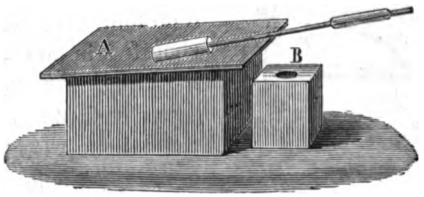


Fig. 180.

L'ouvrier relève alors la canne verticalement; ce qui la fait se comprimer par le poids de la masse du fond (*fig.* 182). Pendant cette manœuvre le verre se refroidit, devient moins mou, moins flexible; la partie la plus épaisse, retenant mieux la chaleur, conserve seule assez de flexibilité pour qu'en retournant de nouveau la canne, en mettant le verre en bas, cette partie épaisse seule se déforme, et la matière prend une disposition cordiforme (*fig.* 183) en s'allongeant plus ou moins.

Fig. 181.

Lorsque le verre est arrivé à cette forme, il est trop refroidi pour continuer sa transformation sans le réchauffer; pour cela l'ouvrier le place dans l'ouvreau; et lorsque le verre est assez chaud, l'ouvrier retire la canne, la tient verticalement, le verre en bas, et lui im-

Fig. 182.

Digitized by Google

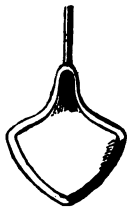


Fig. 183.

prime un mouvement circulaire tout en soufflant dedans; la pesanteur fait allonger la pièce en lui conservant sa forme, et continue ainsi jusqu'à ce qu'il ait atteint la longueur convenable; il a alors la forme représentée (*fig.* 184) : on n'y arrive pas ordinairement sans être obligé de chauffer plusieurs fois. Pour percer ce cylindre, l'aide y applique un peu de verre fondu qu'il prend dans le pot, le maître ouvrier présente alors cette extrémité dans le four et souffle fortement, ce qui le crève; l'aide coupe avec des ciseaux la partie arrondie pour ne laisser que ce qui est cylindrique, le soufflage pour le crever ayant donné cette forme sur presque toute la longueur (*fig.* 185). L'aide, au moyen d'une règle, marque à la partie supérieure du manchon le point où l'on doit le couper pour qu'il ait la mesure convenable; car tous les carreaux doivent avoir, au moins dans un sens, exactement les mêmes dimensions; ce point une fois marqué, et le manchon étant froid, on le pose sur une table, on le détache de la canne par le moyen d'une goutte d'eau; puis on prend une goutte de verre qu'on laisse couler en fil que l'on pose tout rouge autour du cylindre perpendiculairement à son axe, comme l'indique la figure 185 en A, B. à la hauteur de la mesure, la calotte se sépare alors très-nettement.

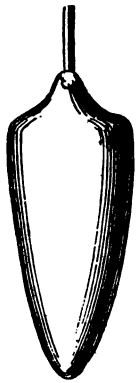


Fig. 184.

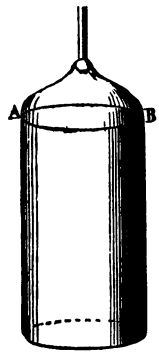


Fig. 185.

Pour transformer ces cylindres et carreaux, on les pose verticalement sur une table : on humecte au moyen d'une goutte d'eau que l'on fait glisser de A en B (*fig.* 186), puis on passe un fer rouge sur la trace de la goutte d'eau; ce qui détermine une fente très-nette, parallèle à l'axe. On doit ensuite chauffer ces cylindres au point de les rendre flexibles. Cette opération se fait dans un fourneau spécial comprenant 2 fours (*fig.* 187 et 187 *bis* et *ter*) : le premier, A, reçoit les manchons coupés qui arrivent par un canal latéral C D, dans lequel ils s'échauffent graduellement; on les pousse successivement jusqu'à ce qu'ils arrivent, à tour de rôle, dans le four A sur une plaque de fonte,

Fig. 186.

Digitized by Google

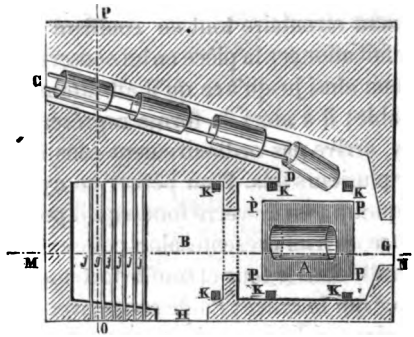


Fig. 187.

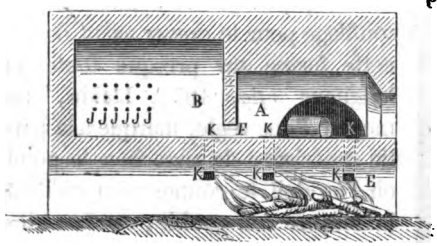


Fig. 187 *bis*.

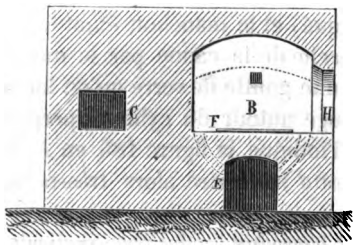


Fig. 187 *ter*.

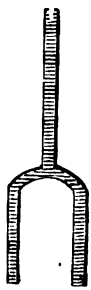


Fig. 188.

qui occupe le milieu de la sole, sur laquelle le manchon prend bientôt une température assez élevée pour que l'ouvrier puisse l'ouvrir et l'étendre par une manœuvre qui sera décrite plus loin, et qu'il opère par la porte G : lorsque le carreau est parfaitement aplani, l'ouvrier le pousse en le soulevant avec une fourche plate (*fig.* 188) par une petite ouverture de 1 décimètre de haut sur 1 mètre de long dans le second four B, dans lequel l'ouvrier le redresse et l'appuie verticalement sur des tringles de fer J, J, etc., que l'on ajoute successivement pour chaque vitre. La température de ce four, beaucoup plus basse que celle du premier, est suffisante pour recuire les vitres. Le foyer est au-dessous des deux fours; on y brûle du bois; la flamme pénètre dans les fours par les carneaux K, K, etc. La fig. 187 *bis* est la coupe suivant MM; la fig. 187 *ter* est la coupe suivant la ligne OP de la fig. 187.

L'ouvrier, pour étendre le manchon, attend qu'il soit assez mou pour s'affaisser : il passe alors dans l'intérieur du manchon, par la porte G, une règle de fer A B (*fig.* 190); il écarte des deux côtés les parois du cylindre pour les étaler sur la plaque de fonte P P, etc., lorsqu'elle est entièrement étendue; il remplace la règle par un râble de fer C D (*fig.* 189 *bis*), dont la masse D, assez pesante, est polie du côté qui lui sert à unir la surface de la vitre en le passant

Digitized by Google

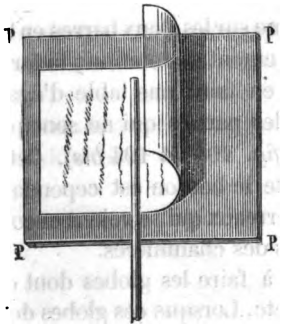


Fig. 189.

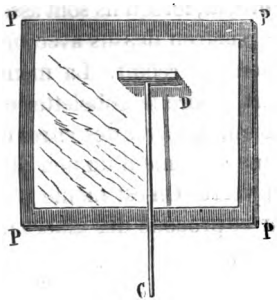


Fig. 189 *bis*.

vivement sur toute la surface : c'est alors que l'ouvrier pousse les vitres dans le second four B. Quand la fournée est achevée, on cesse le feu pour laisser refroidir lentement le four; on ne défourne que quand le refroidissement est complet; le produit est en état d'être livré au commerce.

Ce procédé est maintenant le seul employé en France et dans la plupart des pays; mais en Angleterre on suit encore souvent l'ancienne méthode, qui donne le verre à boudines, parce qu'il est soufflé seulement. Les vitres ainsi obtenues ont un poli et un éclat plus vif que par l'autre procédé.

Pour obtenir les vitres par ce procédé, l'ouvrier charge sa canne à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il y ait rassemblé la quantité de verre qui lui est nécessaire; il fait de même la *paraison* sur la plaque de fonte pour en faire un cylindre; il chauffe à l'ouvreau pour le ramollir, et souffle ensuite pour en faire un ballon volumineux dont il présente le fond à l'ouvreau pour le ramollir de nouveau; il imprime alors un mouvement de rotation rapide qui l'aplatit, comme on le voit (*fig.* 190); il a ainsi une forme hémisphérique; au centre du côté applati, l'aide applique une autre canne garnie de verre en fusion qui s'y soude (*fig.* 191), et l'on coupe le col près de la canne qui avait servi à souffler la pièce (*fig.* 192). On chauffe de nouveau à l'ouvreau pour dilater le col, d'abord au moyen d'un bâton, puis avec une planche que l'aide introduit dans le col, tandis que le maître tourne la canne posée horizontalement sur deux barreaux de fer; on l'amène ainsi à présenter à peu près la forme d'une cloche de jardinier (*fig.* 193); il chauffe de nouveau à l'ouvreau, et, lorsque la pièce est assez

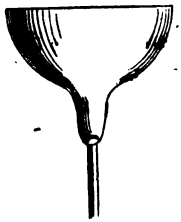


Fig. 190.

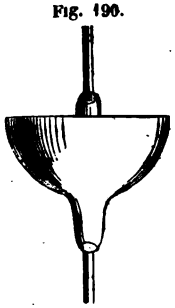


Fig. 191.

Digitized by Google

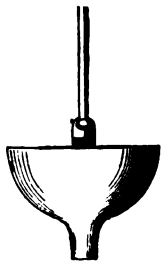


Fig. 192.

ramollie, il pose la canne sur les deux barres en lui imprimant un vif mouvement de rotation; la force centrifuge suffit pour en faire une table d'égale épaisseur, dans toutes les parties qui ne sont pas trop près du centre (*fig.* 194 et 194 *bis*). Cette partie centrale qui porte le bouton est cependant utilisée pour faire des carreaux qui se voient encore quelquefois aux fenêtres des chaumières.

Le verre à vitre sert à faire les globes dont on recouvre les pendules, etc. Lorsque ces globes doivent être comprimés, on les porte dans le four à étendre, et, lorsqu'ils sont assez chauds, on les passe en dessus avec une planche; puis on les recuit. La même composition sert à faire la gobeletterie : on fait aussi des miroirs avec des vitres en tables; on donne seulement un peu plus d'épaisseur au verre. On est même parvenu à faire par ce procédé des glaces de petite dimension.

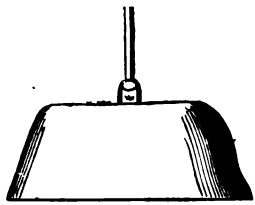


Fig. 193.

FABRICATION DES GLACES.

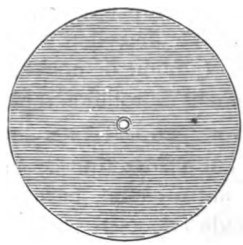


Fig. 194.

La fabrication des glaces exige que l'on ne se serve que de matières parfaitement choisies ou épurées. Les glaces ayant en général une épaisseur assez grande, une coloration qui pourrait être sans importance pour d'autres objets qui seraient minces deviendrait alors très-sensible. Le mélange, qui est composé des mêmes éléments que le verre à vitres, seulement plus purs, doit être plus facilement fusible : c'est pourquoi l'on augmente la proportion de carbonate alcalin; de cette manière, la fluidité étant plus grande, on est moins exposé aux stries et aux bulles d'air qui ôtent tout le prix des glaces, l'affinage se fait mieux et plus rapidement. Il est étonnant qu'aucune fabrique n'ait essayé de substituer aux carbonates de potasse ou de soude, employés isolément, un mélange de ces deux carbonates à

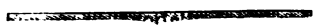


Fig. 694 *bis*.

Digitized by Google

équivalents égaux, comme on le fait pour le crown-glass destiné à la fabrication des lentilles, dont la fusibilité est beaucoup plus grande, ce qui permettrait d'en diminuer la proportion; le verre que l'on obtiendrait ainsi, étant moins riche en alcali, serait moins facilement altérable.

Le mélange ordinaire est composé de :

Sable.	100
Carbonate de soude. .	33,33
Chaux.	14,53
Et de plus rognure. .	100

On pourrait le remplacer par :

Sable.	100
Carbonate de potasse.	29,17
Carbonate de soude. .	16,66
Chaux.	14,33

Ces proportions de carbonate de potasse et de carbonate de soude équivaudraient exactement aux 33,33 de carbonate de soude du mélange employé; mais, comme la fusibilité est plus grande, on pourrait facilement réduire les deux alcalins de $\frac{1}{3}$ environ, ce qui donnerait.

Sable.	100
Carbonate de potasse.	19,45
Carbonate de soude. .	11,11
Chaux.	14,33

De cette manière, le prix de revient serait peu augmenté, puisque, si le prix de la potasse est plus considérable que celui de la soude, il y aurait en partie compensation par la diminution portant sur la quantité totale des alcalis employés, et les glaces seraient beaucoup moins facilement altérables.

Le four à glaces n'a de particulier qu'une disposition par laquelle on peut placer des pots de deux dimensions différentes : les plus grands sont un peu coniques comme pour les vitres ; les autres sont nommés *cuvettes;* leur forme est un carré long, quand elles sont grandes, et tout à fait carrée, quand elles sont petites, car il y en a de deux dimensions. En général les fours sont construits pour 6 pots et 12 cuvettes, dont 8 grandes. Ces cuvettes portent à $\frac{2}{3}$ de leur hauteur une gorge de 8 centimètres de largeur et de 27 milli-

Digitized by Google

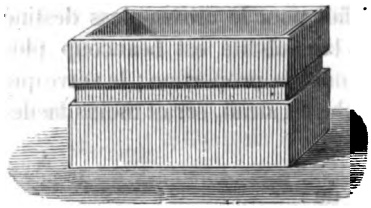


Fig. 195.

mètres de profondeur (*fig.* 195); c'est dans cette gorge, nommée *ceinture*, que l'on place la tenaille servant à l'enlever et à la renverser pour la coulée. On chauffe généralement au bois.

La matière est placée d'abord dans les pots, par tiers, en y ajoutant à chaque fois la proportion convenable de rognures que l'on réduit en fragments très-petits : pour y parvenir, on les chauffe au rouge, et on les jette dans l'eau : on n'ajoute une nouvelle charge dans le pot que quand la précédente est fondue. La fusion dure 16 heures; après ce temps on laisse la fonte en repos pour qu'elle s'affine à une très-haute température, après quoi on enlève le verre des pots au moyen de poches en cuivre pour le verser dans les cuvettes qui sont placées à côté des pots; avant de transvaser, on nettoie les cuvettes; pour cela on les retire du four, et avec les poches on enlève avec soin le verre provenant d'une fonte précédente qui a pu rester au fond, et les matières étrangères qui ont pu y pénétrer après la coulée : on la remet ensuite en place, deux ouvriers servent au transvasement, chacun d'eux à tour de rôle puise 3 fois et plonge ensuite la poche dans l'eau pour la refroidir; pendant ce temps l'autre ouvrier puise à son tour de la même manière. On est forcé de plonger les poches dans l'eau ; car sans cela elles ne tarderaient pas à fondre, cette opération est nommée *tréjettage*, du nombre de fois que chaque ouvrier puise la matière.

Quand les cuvettes sont remplies, on ferme les ouvreaux pour augmenter la température, parce que pendant le tréjettage elle s'abaisse beaucoup. La paroi du four devant les cuvettes est démolie quand on veut procéder à la coulée, qui ne se fait que lorsqu'on a amené la matière à une consistance convenable, après 16 autres heures de grand feu pour les cuvettes, en cessant d'attiser le feu et de mettre du combustible. On s'assure de l'état de la fonte en regardant de temps en temps dans les cuvettes à travers un écran en verre, qui garantit la figure du rayonnement de la chaleur et permet d'observer s'il y a des bulles; mais on s'en assure encore en puisant un peu de verre au moyen d'une canne et le faisant filer; ce qui donne une petite masse en poire dans laquelle il est facile de voir s'il y a des bulles et des stries. Lorsqu'il est en état d'être coulé, on démolit le devant du four, et l'on y fait pénétrer un chariot en fer que l'on

Digitized by Google

incline : on place la tenaille autour de la cuvette, on la soulève, on glisse le chariot dessous pour la transporter auprès de la table de coulée.

Cette table est ordinairement en bronze, d'une seule pièce : son épaisseur est de 12 centimètres; dans la longueur on place des tringles plates dont l'épaisseur est variable, parce que les glaces doivent être d'autant plus épaisses que leurs autres dimensions sont plus grandes. On avait essayé en Angleterre de remplacer les tables de bronze par d'autres en fonte, et l'on avait échoué. La grande fabrique des glaces de Sainte-Marie d'Oignies a mieux réussi; nous y avons vu ces tables fonctionner convenablement : cependant, comme la fonte présente souvent de petites cavités, il en résulte que, si elles ne sont pas assez chauffées au moment de la coulée, il se fait quelquefois des soufflures que l'on ne peut éviter.

Ces tables sont supportées sur un fort châssis à trois pieds, garni de roulettes en fonte; la hauteur est calculée de manière à ce que la table se trouve au même niveau que la sole des fours à recuire.

Lorsque la matière est coulée sur la table, on la répartit également au moyen d'un rouleau posant sur les tringles qui déterminent son épaisseur : dès que cette opération est faite, la glace, qui est presque complétement solidifiée, est poussée sur la sole du four à recuire. Ce four est à voûte très-surbaissée (*fig.* 196) : il est chauffé par des foyers latéraux.

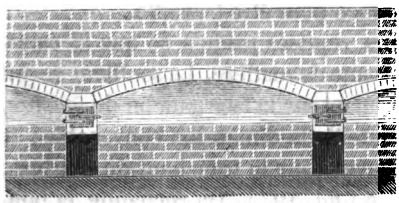


Fig. 196.

Lorsque les glaces sont refroidies, on les retire du four pour les examiner et les couper selon les défauts que l'on y trouve; puis on les soumet au polissage qui se fait en trois opérations distinctes : on *dégrossit*, *doucit* et *polit*. Pour opérer, on frotte deux glaces l'une sur l'autre : celle qui est en dessous est fixée au moyen de plâtre sur une table de pierre. Pour dégrossir, on se sert de sable quartzeux très-fin; pour doucir, on se sert d'émeri délayé dans l'eau, à différents degrés de finesse, en terminant par le plus fin; on polit enfin avec du colchotar, ou rouge d'Angleterre, delayé dans l'eau. Pour cette dernière opération on se sert de polissoirs pesants, garnis de feutre.

Lorsque les glaces sont destinées à être étamées, il faut que la surface sur laquelle on doit faire adhérer l'étain soit parfaitement

Digitized by Google

nettoyée, séchée et dégraissée. On procède à cette dernière opération en frottant cette surface avec des cendres de bois blanc passées à travers une étoffe très-fine, comme de la mousseline; puis on l'essuie avec le plus grand soin. On dispose alors sur une table de pierre parfaitement horizontale la feuille d'étain sur laquelle on verse du mercure qui doit la recouvrir complétement; puis on glisse la glace sur la feuille d'étain en refoulant le mercure qui la recouvre pour qu'il n'y ait pas de bulles d'air. Lorsque la glace est convenablement avancée, pour qu'elle soit en entier sur la feuille d'étain, on pose dessus des planches que l'on charge de poids pour exercer une pression qui chasse le mercure libre : la glace se trouve alors parfaitement en contact sur tous les points avec l'amalgame d'étain qui s'est formé et adhère fortement à la glace par la pression de l'air.

FABRICATON DES BOUTEILLES.

Les fours qui servent à fabriquer les bouteilles sont tous maintenant au moins à 6 pots de grande dimension; on ne filtre pas les matières; on les introduit successivement à mesure qu'une charge est fondue. On mène aussi l'opération aussi vite que possible; elle dure ordinairement 8 heures, affinage compris; on laisse alors refroidir, comme pour toutes les autres fabrications, jusqu'à ce que le verre ait acquis assez de consistance pour être travaillé.

On cueille le verre à plusieurs reprises jusqu'à ce que la canne soit chargée d'une quantité suffisante de matière. Le souffleur reçoit alors la canne, et souffle en la roulant sur la face gauche du *marbre*, pour donner au goulot de la bouteille la dimension convenable; ce qu'il achève en tournant de nouveau sur le tranchant du marbre : elle a alors la forme d'une poire (*fig.* 197). On rechauffe la bouteille en l'introduisant dans un ouvreau, et on la souffle de nouveau dans un moule, généralement en bronze, qui lui donne la forme et les dimensions qu'elle doit avoir (*fig.* 198); après l'avoir retirée du moule, on la tourne en haut pour en former le fond au moyen d'un instrument nommé *molette*, qui est une palette en tôle, munie d'un manche en bois, dont on enfonce l'un des angles au centre du fond pour le rentrer d'une manière convenable en tournant la bouteille afin de former un cône creux (*fig.* 199), auquel on donne des dimensions variables, selon la contenance que doivent

Fig. 197.

Digitized by Google

Fig. 198.

avoir les bouteilles, qui sont distinguées en bouteilles bourgeoises et bouteilles marchandes : le cône de ces dernières est beaucoup plus profond; ce qui fait qu'avec la même apparence extérieure elles contiennent $\frac{1}{4}$ de moins que les bouteilles bourgeoises.

Le fond ou cul de la bouteille étant fait, l'ouvrier l'introduit dans un creux pratiqué dans l'épaisseur du mur du fourneau, et nommé *cachère;* puis il fait couler une goutte d'eau sur le col, près de la canne; au moyen de la molette il donne une secousse qui détache immédiatement la canne. La bouteille est alors retournée, et le souffleur soude au fond du cône une autre canne, chargée d'un peu de verre fondu (*fig.* 200); il puise dans le pot une petite quantité de verre au moyen de la *cordeline*, qui est une tige de fer aplatie au bout; il fait couler ce verre en filet plus ou moins gros, qu'il fait adhérer au bout du col qu'il tourne pour en faire le *cordon* (*fig.* 201); il présente ensuite le col de la bouteille à l'ouvreau, pour le façonner au moyen d'une pince : cette opération terminée, un aide prend la canne, et porte la bouteille dans l'arche; il la détache de la canne par une secousse et la couche dans une caisse en tôle. Lorsque l'une de ces caisses est pleine, on la fait entrer plus avant dans l'arche, en la tirant au moyen d'une tringle. On en accroche une seconde à la première, et ainsi de suite, de telle manière que les caisses, s'éloignant de plus en plus du foyer, sont ainsi exposées à des températures de moins en moins élevées, et en sortent froides.

Fig 199.

Fig. 200.

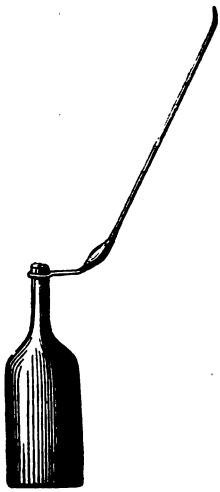


Fig. 201.

CRISTAL.

Les fours à cristal sont chauffés ou au bois ou au charbon de terre. Lorsqu'on chauffe au bois, on peut travailler à pot ouvert; mais, si

Digitized by Google

l'on chauffe au charbon de terre, on se sert de pots couverts. Cependant on est parvenu à opérer aussi dans ce cas à pots ouverts; mais ce mode présente des dangers. En effet, on se rappelle que dans le mélange pour la fabrication du cristal, il entre de l'oxyde de plomb. Or les vapeurs désoxydantes qui se dégagent de la houille peuvent réagir sur la matière et ramener facilement une portion de l'oxyde de plomb à l'état métallique; et lorsque le mélange est en fusion parfaite, le plomb, beaucoup plus pesant, gagne le fond du pot, s'y réunit en un globule qui pénètre de plus en plus à travers le fond, et finit par le percer : il n'est pas nécessaire que le globule soit bien volumineux pour agir ainsi. Dans notre laboratoire nous avons un échantillon de ce genre : le globule métallique n'a que 16 millimètres de diamètre, et le fond du pot, dont l'épaisseur est de 49 millimètres, est à moitié traversé par le métal.

L'oxyde de plomb dont on se sert n'est pas le protoxyde ou massicot dont la formule est PbO, mais le minium, qui est un oxyde salin de la formule Pb^2O^3, c'est-à-dire un sesquioxyde, parce qu'alors on est certain que l'oxyde n'est pas mêlé de métal, comme cela arriverait presque nécessairement si l'on employait le massicot d'après la manière dont on le fabrique, ce qui sera décrit en parlant du plomb. C'est aussi pour éviter la réduction de l'oxyde de plomb qu'il est absolument nécessaire de détruire complétement l'acide ulmique que contiennent souvent les potasses du commerce, parce que cet acide, très-riche en carbone, est un agent puissant de désoxydation. Le but que l'on se propose en ajoutant de l'oxyde de plomb dans ces sortes de verres est d'augmenter la densité, et par suite le pouvoir réfringent; ce qui leur donne un éclat beaucoup plus vif qu'aux verres qui ne contiennent pas de plomb. On augmente d'autant plus la proportion d'oxyde de plomb que l'on veut avoir un pouvoir réfringent ou un éclat plus vifs : c'est pourquoi le cristal, le flint-glass, et enfin le strass en contiennent des quantités très-différentes dont nous avons donné les proportions. Le cristal, pour lequel on n'a besoin que d'un éclat un peu supérieur à celui du verre ordinaire, en contient le moins; le flint-glass, dont le pouvoir réfringent doit être considérable pour faire les prismes, les lentilles achromatiques, pour les instruments d'optique, les lunettes, en contient environ un tiers de plus que le cristal; et le strass, qui doit avoir un éclat se rapprochant de celui du diamant, en contient environ le double. Dans cette dernière composition, pour 100 de silice il y a 156 d'oxyde de plomb; il n'est pas possible d'aller

Digitized by Google

au delà, parce qu'alors le verre prendrait une coloration jaune, qu'il est important d'éviter d'une manière absolue; et, comme le silicate de plomb est beaucoup moins dur que celui de potasse, si l'on augmentait la proportion outre mesure, le verre serait trop tendre, se rayerait facilement, et ne conserverait pas son poli.

L'emploi du minium n'a pas seulement l'avantage de ne pas contenir de plomb métallique, il en offre un autre qui joue probablement un rôle chimique, parce qu'en se combinant avec la silice, il abandonne le tiers de son oxygène, pouvant brûler les corps réducteurs qui pénétreraient dans les pots, et même peroxyder le fer et diminuer ainsi son pouvoir colorant, comme le fait le peroxyde de manganèse, mais sans avoir l'inconvénient de communiquer au verre une nuance violette, comme le fait ce dernier, pour peu que l'on en mette un petit excès.

L'alcali dont on se sert est toujours exclusivement la potasse, parce que la soude communique toujours une coloration assez sensible par l'épaisseur que l'on donne toujours forcément aux objets en cristal, non-seulement parce que souvent on doit les tailler, mais encore parce que cette composition, étant beaucoup plus fusible que les autres, ne pourrait pas supporter la chaleur de l'arche pendant le recuit, sans se déformer.

La matière est mise dans les pots après avoir été parfaitement mélangée; on charge successivement; la fusion dure environ 14 heures pour 300 kilogrammes de mélange, ce qui est la charge ordinaire d'un pot.

Le travail du cristal de la part du maître verrier est le même que pour le verre ordinaire. Une grande partie des objets sont soufflés ou comprimés dans des moules qui sont en laiton et articulés : on coule, on souffle dans les moules les pièces qui doivent être taillées; parce que, de cette manière, la taille étant en grande partie faite, l'ouvrier n'a plus qu'à rendre vives les arêtes, qui par le moulage ne le sont jamais, et à perfectionner le poli.

La taille se fait à la roue. Les roues sont en acier; on y met de l'émeri fin délayé dans l'eau; elles sont constamment mouillées, sans quoi, par le frottement qui est très-fort et très-rapide, elles s'échaufferaient, se détremperaient, et n'auraient pas assez de dûreté; le verre, s'échauffant en même temps, pourrait casser. Le dernier poli se donne avec des roues en liége et de la *potée d'étain*. On nomme ainsi une combinaison d'oxydes de plomb et d'étain que l'on obtient en chauffant sur la sole d'un four à réver-

Digitized by Google

bère un alliage de plomb et d'étain qui brûle avec une grande facilité quand on le chauffe au rouge, et que l'on nomme, par cette raison, *alliage combustible*. Lorsqu'on veut dépolir seulement la surface extérieure, on se sert de sable quartzeux; pour dépolir l'intérieur des globes destinés aux lampes, on y introduit du sable auquel on ajoute souvent des clous, puis on leur imprime un fort mouvement de rotation; l'opération est achevée en très-peu de temps.

Dans quelques fabriques de cristal, on emploie des fours qui ne contiennent qu'un seul pot; cette disposition est la meilleure, lorsque, comme à la cristallerie de Clichy, on a souvent des commandes subites d'objets dont on ne doit pas fabriquer une grande quantité, et surtout quand on veut obtenir des produits d'une très-grande pureté et qui ne contiennent ni bulles ni stries, comme le flint-glass et le crown-glass, et sont destinés à faire des lentilles d'instruments d'astronomie principalement, lentilles qui doivent souvent avoir des dimensions et une épaisseur considérables, et pour lesquelles l'absence de bulles et de stries est d'une absolue nécessité. C'est surtout pour la fabrication de ces objets que le choix des matières premières doit être fait avec le plus grand soin. Le four, étant de plus petite dimension, doit avoir un fort tirage. La banquette (*fig.* 202) occupe le centre du four, la grille G forme un cercle autour, et est placée à environ 1 mètre au-dessous du niveau supérieur de la banquette : le tirage se fait par quatre cheminées B B′, dont on ne voit que deux dans la figure, qui est la coupe verticale par le centre; de telle sorte que le pot, qui est toujours un pot couvert C, est entièrement enveloppé par la flamme. L'air arrive sous la grille par une voûte sur cave; ce qui rend le tirage plus énergique. On n'introduit le mélange que par parties, à mesure que la fusion s'opère. Il faut huit heures au moins pour arriver à charger complétement le pot : il faut alors chauffer très-fortement pendant quatre heures pour le flint-glass; et souvent cinq pour le crown, afin de donner au verre une fluidité parfaite; pendant la dernière demi-heure on chauffe au rouge-blanc un cylindre creux en argile réfractaire (*fig.* 203), puis on l'introduit dans le pot en faisant porter son rebord sur le col du pot : on introduit alors une

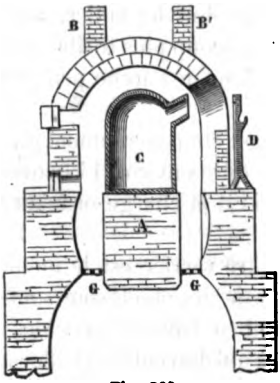


Fig. 202.

Fig. 203.

Digitized by Google

tringle de fer courbée (*fig.* 204) dans le creux du cylindre, que l'on enfonce dans la matière en fusion; on l'agite dans toutes les directions pour faciliter le dégagement des bulles et rendre le mélange plus intime : cette tringle repose sur le cran d'un chevalet en fer D (*fig.* 203). On recommence de temps en temps le brassage; et, lorsqu'on reconnaît que le mélange est parfait, on retire le cylindre d'argile, et l'on cesse de mettre du combustible pour laisser le fourneau refroidir lentement, ce qui demande huit jours environ.

Fig. 204.

En opérant de cette manière, après avoir retiré le creuset du four, il faut le briser avec précaution, pour avoir le bloc de verre, ce qui est une perte considérable; mais alors on brise le bloc en fragments parmi lesquels on choisit ceux qui ne présentent ni stries ni bulles : les fragments sans défauts sont réunis pour être chauffés dans une moufle à une température suffisante pour les ramollir, on les soude les uns aux autres, et l'on en forme une boule irrégulière au moyen d'une pince de fer parfaitement décapée. Ces boules sont portées dans des moules composés de deux parties, dans lesquels on les comprime, et qui leur donnent la forme de lentilles biconvexes et concaves-convexes, les unes en flint, les autres en crown, pour obtenir par leur réunion des lentilles *achromatiques*.

Les fragments défectueux sont absolument rejetés. Il paraît qu'il est trop difficile de faire disparaître les défauts pour essayer industriellement de s'en servir.

Dans d'autres cas, au lieu de laisser refroidir le verre dans le creuset, on le cueille avec des poches, comme l'on fait pour les glaces, quand on passe le verre du pot dans les cuvettes, et on le coule dans des moules qui en forment des disques.

La difficulté que l'on éprouve à obtenir de grandes pièces parfaites est la cause du très-haut prix des lentilles d'un grand diamètre, dont quelques-unes sont vendues de 20 à 40 mille francs : c'est une fabrique de Bavière qui jusqu'ici est parvenue à produire les plus grands et les meilleurs objectifs de grandes lunettes.

Par le procédé du coulage on ne sacrifie pas le pot, mais on ne sait la qualité des pièces coulées que lorsqu'elles ont été polies.

Pour faire les tubes, le maître ouvrier charge sa canne d'une quantité de verre proportionnée aux dimensions que l'on veut obtenir; il le façonne d'abord sur le marbre; puis

Fig. 205.

Digitized by Google

il souffle en tenant le bout de la canne en bas pour obtenir une forme de poire (*fig.* 205). Un aide cueille un peu de verre au bout d'une autre canne, et le soude au fond de la bouteille (*fig.* 206); puis les deux ouvriers s'éloignent en tirant chacun de son côté pour l'étirer : la bulle d'air contenue dans le verre suit le développement du tube qui reste creux : le tube ainsi obtenu n'est jamais parfaitement cylindrique; on voit par la figure 207 que les deux extrémités sont nécessairement d'un diamètre plus grand que le milieu : aussi est-il presque impossible d'obtenir des tubes d'un calibre absolument uniforme, comme cela serait nécessaire pour beaucoup d'instruments de physique; aussi ceux qui doivent servir de corps de pompe, comme pour les machines pneumatiques, doivent-ils être alaisés comme les tuyaux de cuivre ou de fonte : mais cette opération ne peut s'exécuter que sur les tubes d'un assez grand diamètre; pour les autres, comme ceux qui servent à construire les instruments de précision, l'on est forcé de déterminer de petites longueurs d'égale capacité, et l'on suppose, sans s'écarter notablement de la vérité, que sur une si petite longueur le diamètre est uniforme, et chacun de ces espaces est partagé en un certain nombre de degrés d'égale longueur au moyen de la machine à diviser; c'est ainsi que l'on procède pour les thermomètres, par exemple.

Fig. 206.

Lorsqu'on veut avoir des baguettes pleines, on s'y prend comme pour les tubes, avec la seule différence que l'on ne doit pas introduire d'air dans la masse de verre que l'on veut étirer.

Fig. 207.

VERRE, CRISTAL ET STRASS COLORÉS.

Souvent on fabrique des verres colorés, pour lesquels on emploie presque toujours certains oxydes métalliques qui se dissolvent facilement dans le verre en fusion et lui communiquent des couleurs variables; un même oxyde peut, selon les circonstances, donner aussi des couleurs différentes. On emploie aussi quelques autres combinaisons métalliques.

On obtient du bleu avec les oxydes de cobalt et de cuivre.

— du vert avec l'oxyde de chrome et le même oxyde de cuivre qui donne du bleu.

Digitized by Google

On obtient du jaune avec l'oxyde d'urane le chlorure d'argent, et la sciure de bois.

— du rouge avec le sous-oxyde de cuivre et l'or.

Lorsque les oxydes ont un pouvoir colorant considérable, comme l'oxyde de cobalt, etc., on ne les mêle jamais directement à la masse que l'on veut colorer ; on ne serait jamais assez certain d'arriver à la nuance que l'on désire ; il faut préparer une petite quantité de verre très-fortement chargée d'oxyde ; on réduit ce verre en poudre, et l'on détermine la quantité qu'il faut en mettre pour en obtenir les diverses nuances sur la charge d'un pot : souvent on fait intervenir plusieurs substances pour avoir des colorations d'un ton particulier qu'une seule ne pourrait pas produire.

Quelques matières colorantes sont préparées d'avance. Ainsi, pour obtenir le rouge-rose par l'or, on prépare un verre fortement coloré que les Allemands vendent sous le nom de *rubin-glass*. Dans la plupart des verreries, pour le préparer, on fait un mélange de :

Quartz parfaitement blanc.	100
Minium.	150
Potasse raffinée et calcinée.	30
Borax vitrifié.	20
Sulfure d'antimoine.	5
Oxyde de manganèse	5
Or fulminant.	5

L'or fulminant doit être broyé avec de l'essence de térébenthine. Tant que la matière est en fusion, on ne s'aperçoit pas qu'il y ait coloration ; elle ne paraît que lorsqu'on a fait le recuit.

L'oxyde de cuivre Cu O donne une couleur verte avec les matières qui ne contiennent pas un excès notable d'alcali. Quand le verre est alcalin, il donne une couleur bleu céleste qui n'a aucune nuance violette ; son pouvoir colorant est beaucoup moindre que celui du sous-oxyde Cu^2O. L'oxyde d'urane U^2O^3 donne un verre jaune dans la plupart des cas ; mais, par l'influence des agents désoxydants, il donne un jaune d'une nuance d'autant plus verte que leur action a été plus prononcée.

Les strass colorés, qui sont destinés à imiter les diverses pierres précieuses, sont obtenus par des mélanges particuliers.

Digitized by Google

Pour obtenir la topaze on fond. .	Strass incolore.	1,000	ou 1000
	Verre d'antimoine. . . .	40	ox. de fer 10
	Pourpre de Cassius. . .	1	
le rubis.	Strass incolore.	800	
	Strass topaze.	100	
ou bien.	Strass incolore.	1,000	
	Oxyde de manganèse. .	25	

Mais le rubis obtenu par ce dernier moyen a toujours un reflet violacé qui rend l'imitation moins parfaite.

Pour obtenir un bon résultat, il faut chauffer pendant trois heures. On donne à de véritables topazes jaunes du Brésil la couleur du rubis en les chauffant longtemps dans des creusets; il faut qu'elles soient entourées et recouvertes de sable pour que l'air n'agisse pas sur les pierres, on doit les laisser refroidir dans le sable; on désigne la topaze ainsi rougie par l'action de la chaleur par le nom de *rubis balais* ou de *topaze brûlée*.

Pour faire le grenat syrien, on fond	Strass incolore.	1,000
	Verre d'antimoine. . .	500
	Pourpre de Cassius. . .	4
	Oxyde de manganèse. .	4
— le saphir.	Strass incolore.	1,000
	Oxyde de cobalt parfaitement pur.	15
— l'émeraude.	Strass incolore.	1,000
	Oxyde de cuivre pur. .	8
	Oxyde de chrome. . .	0,2

On peut faire varier la nuance en augmentant la proportion d'oxyde de chrome; en y ajoutant un peu d'oxyde de fer, on a la couleur du péridot :

Pour faire l'aigue-marine.	Strass incolore.	1,000
	Verre d'antimoine. . .	7
	Oxyde de cobalt. . . .	0,4
— l'améthyste.	Strass incolore.	1,000
	Oxyde de manganèse. .	8
	Oxyde de cobalt.	5
	Pourpre de Cassius. . .	0,2
— jaune safran.	Strass incolore.	1,000
	Sciure de bois d'aulne.	2

Digitized by Google

On peut obtenir aussi des verres d'un jaune plus ou moins rougeâtre en fondant avec du noir de fumée non calciné. On peut de cette manière, en variant les proportions, composer une série depuis le jaune très-clair jusqu'à une nuance presque pourpre.

Le sesquioxyde de fer donne aussi une couleur jaune, et le protoxyde une couleur verte.

On colore le verre en noir en y ajoutant de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cobalt.

On fabrique souvent des objets qui offrent du verre incolore et du verre coloré. Pour obtenir ce résultat, l'ouvrier charge d'abord sa canne avec du verre incolore; puis il la plonge dans un autre pot placé à côté et contenant le verre coloré; il travaille alors comme s'il n'avait qu'une seule espèce de verre; au moyen de la taille, on enlève le verre coloré partout où l'on veut n'avoir que le verre incolore; on donne à la partie colorée une intensité de nuance plus ou moins forte; elle dépend des épaisseurs relatives du verre incocolore et du verre coloré; on les nomme *verres plaqués*.

Ces verres colorés sont souvent préparés pour faire la peinture sur verre : pour les employer, on les réduit en poudre impalpable; ils ont une composition particulière qui les rend plus fusibles que le verre ordinaire; lorsque les oxydes de plomb et de bismuth n'ont pas d'action sur les matières colorantes, on compose le verre au moyen de 100 parties de quartz en poudre, 125 d'oxyde de plomb et 50 d'oxyde de bismuth; si ces oxydes peuvent altérer la matière colorante, ou changer la nuance, on fait le verre avec un mélange de 100 de quartz en poudre, 75 de borax fondu, 12, 5 de nitrate de potasse et 12, 5 de carbonate de chaux ne contenant pas de fer. On ajoute à chacun de ces mélanges sa matière colorante : on fond dans un creuset dans la moufle.

On peint avec ces verres colorés réduits en poudre et mêlés avec de l'essence de térébenthine, en se servant d'un pinceau; on chauffe ensuite à la moufle qui donne une température suffisante pour fondre la couleur et la faire pénétrer un peu à la surface des verres incolores sur laquelle on les dépose, sans que ce verre fonde lui-même, mais il se ramollit assez pour que l'adhérence des deux verres soit parfaite.

MILLE FIORI.

On a donné ce nom à des boules de verre et de cristal dans lesquelles on introduit des groupes réguliers ou mêlés de fragments

Digitized by Google

de verre coloré de diverses manières. Les premiers qui aient été faits venaient de Venise. Depuis quelques années on en fabrique en France et dans quelques autres contrées.

Pour faire ces boules, on prépare d'abord des baguettes de verre de diverses couleurs, les unes bleues, les autres rouges, etc. Pour en faire des baguettes composées de ces différentes couleurs groupées convenablement de manière à former dans leur section des rosaces, on coupe ces baguettes en fragments d'égale longueur : on les accole ensemble en groupant habilement les nuances concordantes; on lie ces faisceaux aux deux extrémités; on les chauffe à la moufle jusqu'à ce qu'ils soient convenablement ramollis; on étire pour obtenir une baguette composée, d'un diamètre convenable ayant la même disposition (*fig.* 208 et 209); on coupe ces baguettes en petites tranches d'environ 1 millimètre d'épaisseur; on place des rondelles, différant par la disposition des couleurs, dans des cavités circulaires pratiquées dans une plaque de fer et l'on chauffe dans un ouvreau. Pendant ce temps l'ouvrier cueille avec sa canne une petite quantité de cristal; et, lorsque les rondelles sont arrivées à une température assez élevée pour qu'elles puissent se souder au verre, mais pas assez pour se déformer, il retire la rondelle et applique dessus le verre qu'il a cueilli au bout de sa canne qu'il plonge de nouveau dans le pot pour recouvrir et envelopper le verre coloré du cristal incolore, de manière à lui donner une forme hémisphérique : on détache de la canne et l'on taille la partie qui y était attachée. On s'y prend de même pour introduire des camées en porcelaine, des oiseaux, etc., en émail.

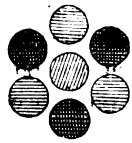


Fig. 208.

Fig. 209.

On obtient des verres opalins et demi-transparents par divers moyens : on imite même jusqu'à un certain point l'opale par l'addition d'une très-petite quantité d'oxyde d'étain et de rubin-glass. Pour que le verre ait une demi-transparence, on y ajoute une petite quantité soit d'oxyde d'étain, plus considérable cependant que pour l'imitation de l'opale, soit d'os calcinés parfaitement blancs; enfin on prépare un verre, connu sous le nom de *pâte de riz*, en ajoutant au verre en fusion pâteuse du verre de même espèce réduit en poudre fine, que l'on mêle exactement à la masse; il faut mettre en œuvre promptement pour que la poudre de verre n'ait pas le temps de fondre.

Digitized by Google

TRAVAIL DU VERRE A LA LAMPE D'ÉMAILLEUR.

Dans les laboratoires on a constamment besoin d'une foule d'ustensiles en verre dont la disposition varie selon le besoin de l'expérience que l'on veut faire. Souvent ces objets ne se trouvent pas tout faits, parce que, dans les arts, on ne peut fabriquer que ce qui est d'un usage constant : quelques-uns sont de dimensions trop petites pour être faits avec les instruments de verrier. La fabrication de ces appareils, souvent très-délicats et très-précis, constitue l'art du souffleur, qui se sert non pas d'un fourneau, mais d'une lampe alimentée par de l'huile et quelquefois par l'alcool. Un chalumeau, dont le bec arrive au-dessus et un peu en avant du milieu de la lampe, projette dans le centre de la flamme un courant d'air produit par un soufflet cylindrique disposé dans la table qui supporte la lampe (*fig.* 210); le soufflet A est mis en mouvement par une pédale B sur laquelle on pose un des pieds que l'on fait agir comme pour tourner la meule d'un rémouleur ou d'un rouet; l'air passant par le tuyau D sort par le chalumeau C, qui est à genouillère pour recevoir l'inclinaison que l'on veut. Ce chalumeau a plusieurs becs dont l'ouverture est plus ou moins grande pour produire des dards plus ou moins volumineux, selon la nature des effets que l'on veut produire. La lampe F est placée dans un petit plateau à bords pour recevoir l'huile qui peut couler de la lampe.

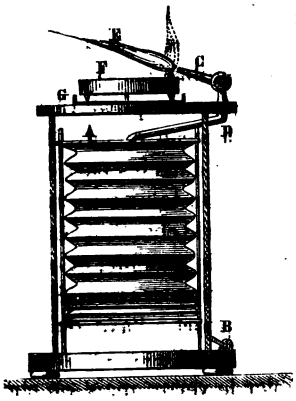


Fig. 210.

Cet instrument sert à courber les tubes pour les appareils, à souffler les boules, à faire de petits entonnoirs, boucher des tubes, faire des thermomètres, des soudures, etc... Lorsqu'on veut courber seulement un tube, on peut se dispenser de la lampe d'émailleur. l'opération se fait bien à la flamme d'une lampe à alcool, quand les tubes n'ont pas plus de 6 à 7 millimètres de diamètre. Mais, de quelque lampe que l'on se serve, il faut chauffer également le tube dans tout son contour, dans la partie où l'on veut faire la courbure, et en même temps sur une longueur de quelques millimètres, et ne courber que progressivement sur une certaine longueur, pour ne pas le comprimer par une courbure brusque; car alors, l'arc intérieur

Digitized by Google

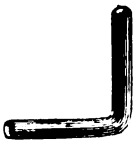


Fig. 211.

étant très-court, le verre se replie et forme bourrelet (*fig.* 211), et souvent le verre casse; il faut que la courbure forme un arc de cercle, comme dans la figure 212, qui conserve au tube son diamètre intérieur.

Fig. 212.

Lorsqu'on veut souffler une boule, on peut la faire avec le tube même au milieu duquel elle doit se trouver, comme pour les tubes en S, ou bien avec un tube d'un plus grand diamètre; il faut alors la souder des deux côtés au tube que l'on a coupé. Pour faire la boule au tube lui-même, on chauffe la partie avec laquelle elle doit être faite, et il faut chauffer bien également tout le contour du tube, que l'on comprime doucement par les deux extrémités pour accumuler le verre très-régulièrement dans ce point; autrement il n'y aurait pas assez de matière pour que le verre eût assez d'épaisseur lorsque la boule serait soufflée. Lorsque le verre est rassemblé, on souffle doucement par l'une des extrémités, l'autre ayant été préalablement fermée avec un bouchon de liége ou un morceau de cire molle. L'air comprimé par le souffle fait céder le verre dans les parties que l'on a chauffées aussi également que possible. On tourne le tube en soufflant, comme on a dû le faire pendant qu'on le chauffait. Le tube doit être tenu verticalement en bas pour ne pas le gauchir, et on doit veiller à ce que la boule soit bien régulière et bien centrée, c'est-à-dire qu'elle soit régulièrement placée par rapport à l'axe du tube.

Si la boule doit être faite au moyen d'un tube d'un diamètre plus grand, il n'est pas nécessaire de rassembler le verre; mais on étire ce tube de deux côtés, laissant entre les deux parties étirées (*fig.* 213) une longueur convenable pour former la boule; on ferme une des parties. Il est important d'étirer les deux pointes parfaitement dans l'axe du tube, autrement il serait presque impossible de bien centrer sa boule. On chauffe ensuite très-régulièrement le tube en le poussant un peu pour rapprocher les extrémités, afin que, toute la masse étant également chauffée, la dilatation puisse se faire aux dépens de toutes les parties qui doivent concourir à la formation de la boule, qui présente alors une épaisseur uniforme et plus de résistance. On obtient ainsi une boule régulière entre deux pointes (*fig.* 214). Les boules sont souvent faites dans le but de les transfor-

Fig. 213.

Fig. 214.

Digitized by Google

mer en entonnoir, que l'on peut introduire dans des tubes étroits pour verser des liquides. Pour cela on supprime la pointe fermée, en chauffant à une petite distance de la boule, et l'on étire de nouveau. Il ne reste de ce côté qu'un bout A, saillant de 3 ou 4 millimètres environ (*fig.* 215). On chauffe alors cette partie seulement, et l'on souffle avec un peu de force : quand elle est assez ramollie, on obtient une sorte de vessie irrégulière très-mince dans les parties les plus gonflées (*fig.* 216). On brise cette vessie, et, au moyen d'une lime (*fig.* 217), on unit les bords que l'on fond au chalumeau.

Fig. 215.

Fig. 216.

Fig. 217.

Beaucoup d'essais d'analyses qualitatives et quelques expériences se font dans des tubes fermés par un bout ; on en fait souvent deux d'un bout de tube ; on le chauffe uniformément au milieu. Lorsque le verre est assez mou, on l'étire (*fig.* 218) ; puis on les sépare : il se forme au fond du tube un petit bouton A d'une certaine épaissseur (*fig.* 219), qu'il faut faire disparaître, parce que l'inégalité d'épaisseur ferait casser le tube quand on le chaufferait. On chauffe le fond du tube fortement ; puis on souffle doucement jusqu'à ce que le fond soit parfaitement rond et d'épaisseur égale ; on fond ensuite le bord de la partie ouverte, auquel on fait quelquefois un bec.

Fig. 218.

Fig. 219.

Lorsqu'on veut souder deux portions de tube l'une à l'autre, on les étire comme dans la figure 119 ; puis on les souffle comme à la figure 117 ; enfin on les rogne de manière à ce que les ouvertures des deux tubes présentent le même diamètre (*fig.* 220). On chauffe également les deux parties que l'on doit souder ; et quand elles sont amollies suffisamment, on les rapproche ; on les appuie l'une contre l'autre ; ce qui forme un bourrelet un peu épais A (*fig.* 221), que l'on chauffe également en tournant régulièrement pour bien marier les deux verres ; puis on souffle doucement en tirant légèrement jusqu'à ce que le diamètre soit égal à celui du plus petit tube.

Fig. 220.

Fig. 221.

Si la soudure doit être faite sur le côté d'un tube, comme pour les burettes graduées qui servent pour l'alcalimétrie, on fait chauffer

Digitized by Google

vivement la partie sur laquelle on veut établir la soudure : il faut pour cela mettre au chalumeau de la lampe le bec le plus fin, de manière à ne chauffer qu'une surface de 2 ou 3 millimètres; puis on y applique le bout d'une baguette de verre que l'on a eu soin de chauffer aussi, et l'on tire lorsqu'elle est soudée (*fig.* 222); on chauffe ensuite la partie effilée pour l'ouvrir en soufflant et la rogner comme dans la figure 121, de manière à avoir un diamètre égal à celui du petit tube que l'on veut y souder.

Fig. 222.

Pour le travail des tubes, il faut autant que possible qu'ils soient coupés très-net; on se sert pour cela tantôt d'une lime triangulaire, que l'on nomme tire-point, ou d'une pierre à fusil, ou d'une lame mince d'acier : c'est de ce dernier instrument que les souffleurs de verre se servent de préférence, parce que les limes sont promptement usées; lorsqu'on a marqué le trait sur le tube, on le tire droit des deux côtés, et l'on obtient en général une rupture très-droite et très-nette; quand le tube est très-gros et épais, on trace le trait plus profondément et sur le quart environ de la circonférence; on applique sur ce trait un charbon long et triangulaire, bien allumé; on souffle dessus, et le tube se casse net et droit. Si la cassure ne doit pas être perpendiculaire à l'axe, comme la figure 223, on détermine une fente un peu au-dessus du point où il doit être coupé; et l'on conduit la fente dans la direction convenable au moyen du charbon de Berzélius, ou, à son défaut, d'un charbon pointu, bien ardent, sur lequel on est obligé de souffler de temps en temps pour activer sa combustion.

Fig. 223.

Les extrémités des tubes doivent toujours être fondues à la lampe, quand ils doivent être plongés dans des liquides, parce que, le verre contenant presque toujours des bulles d'air souvent presque imperceptibles, ces bulles s'allongent en même temps que le tube, quand on le tire; de sorte que la masse est comme composée de tubes excessivement capillaires, invisibles à l'œil nu, mais dont l'existence est rendue très-visible lorsqu'on fond brusquement ces extrémités, parce que l'air contenu dans ces espèces de fistules, ne pouvant s'échapper et se dilatant par la chaleur, forme de petits globules creux à cette extrémité en fusion; pour éviter cet inconvénient, qui y produit une sorte de bourrelet inégal, il faut chauffer d'abord le tube à 2 ou 3 centimètres de l'extrémité que l'on amène peu à peu dans le dard, pour n'opérer la fu-

Digitized by Google

sion que lorsque l'air dilaté est expulsé sur cette longueur; alors l'accident ne se produit plus.

Si l'on ne fondait pas ainsi ces tubes, les liquides dans lesquels on les plongerait monteraient d'autant plus dans ces fistules qu'elles sont plus capillaires, et, si l'on venait à les chauffer pour leur donner une autre forme, ils éclateraient certainement.

Lorsqu'on veut souder deux tubes de verre, il est nécessaire de les choisir de même nature; car autrement, si l'un, par exemple, était de verre blanc et l'autre de verre vert, ce dernier, étant beaucoup moins fusible, ne serait pas encore assez chauffé pour être soudé, quand l'autre serait, non-seulement amolli, mais fondu et déformé. Si on les appliquait l'un contre l'autre dans cet état, quand on voudrait souffler pour faire disparaître l'épaisseur du bourrelet de la soudure, le verre blanc se dilaterait énormément, tandis que le verre vert n'éprouverait presque aucun changement de forme, et jamais on ne pourrait parvenir à marier complétement les deux verres, il y aurait une adhérence momentanée, et pendant le refroidissement ou peu de temps après, les deux parties ne manqueraient pas de se séparer : ces accidents se présentent quelquefois dans certains verres plaqués.

ÉMAIL.

On donne le nom d'émail à des produits vitreux presque opaques, ayant quelquefois cependant une faible translucidité. On fait des émaux blancs et colorés; les couvertes de la porcelaine, des faïences fines, sont de véritables émaux dont la composition est cependant un peu différente des émaux proprement dits. Pour donner aux émaux l'opacité qui les caractérise, on emploie diverses substances, l'oxyde d'étain, les os calcinés, l'acide arsénieux, l'oxyde salin d'antimoine qu'on fait entrer dans la composition de quelques-uns qui doivent fondre facilement à la moufle pour être appliqués comme un vernis à la surface des pièces métalliques, comme certains bijoux et cadrans de montre.

Dans la plupart des émaux on emploie l'oxyde d'étain, $Sn\,O^2$ ou acide stannique, mais il est toujours combiné avec l'oxyde de plomb : cette combinaison varie beaucoup dans les proportions; elle s'obtient toujours en calcinant dans un four à réverbère un alliage de plomb et d'étain contenant de 15 à 100 d'étain pour 100 de plomb; ces alliages s'oxydent à la température rouge avec beaucoup plus de facilité que chacun des métaux pris séparément, ce qui dépend de l'affinité

Digitized by Google

de l'acide stannique pour l'oxyde de plomb. Pendant la calcination, on a soin de mettre sur les côtés la portion d'oxyde formée, pour que la surface du bain métallique soit découverte et puisse s'oxyder successivement. L'opération étant terminée, la matière oxydée est mise en poudre entre des meules placées sous un léger courant d'eau, qui entraîne les parties broyées dans une suite de 6 cuves étagées. Les parties métalliques qui ont été seulement écrasées se déposent dans la première, les portions un peu plus fines dans la seconde, dans la troisième enfin les parties les plus ténues qui ne contiennent pas de parties métalliques. Les matières déposées dans les premières cuves sont séchées et calcinées de nouveau ; et repassées sous ces meules avec ce que contenaient la quatrième et la cinquième cuves; cette matière est nommée *calcine*.

Lorsque dans les émaux on substitue l'oxyde d'antimoine ou l'acide arsénieux à l'acide stannique, on n'ajoute pas d'oxyde de plomb, il ne faut que de la silice et de la potasse ou de la soude, ou mieux un mélange des deux ; les proportions doivent être telles que l'oxygène des acides et celui des bases soient autant que possible dans le rapport de 4 à 1 ; nous disons autant que possible, parce qu'on n'est jamais certain d'arriver à un rapport exact, surtout avec l'acide arsénieux, dont une partie se volatilise toujours pendant la fusion; ce qui fait que l'on doit en mettre un excès dans le mélange pour en avoir assez ; les beaux émaux blancs de Venise étaient faits principalement avec l'acide arsénieux. On est toujours obligé d'ajouter un peu d'oxyde de manganèse.

Dans les anciennes recettes on trouve, d'après Nari, que dans la composition de l'émail on faisait entrer une forte proportion de talc; il indique :

Talc. . . .	50	
Calcine. . .	50	à parties égales d'oxyde de plomb et d'acide stannique.
Potasse. . .	0,5	

Le talc est un silicate d'alumine, de potasse et de chaux ; mais quelquefois la chaux s'y trouve remplacée en tout ou en partie par de l'oxyde de fer : il serait donc nécessaire, si l'on voulait introduire le talc dans cette fabrication, d'avoir soin de le choisir exempt de fer. L'emploi de ce talc serait économique. Aussi Clouet recommande-t-il de remplacer le quart de l'acide silicique par le même poids de talc : il est probable que l'alumine et la chaux peuvent

Digitized by Google

jouer un rôle utile dans les qualités de certains émaux, qualités qui doivent varier selon l'emploi qu'on leur destine.

Il est probable qu'on aurait de l'avantage à se servir de l'arsénite de chaux, comme on se sert quelquefois de phosphate de chaux.

Il faut toujours fritter la matière avant de la fondre, quel que soit le mélange dont on se sert; c'est seulement à la matière frittée que l'on ajoute ordinairement l'oxyde de manganèse dans la porportion la plus convenable pour avoir l'émail incolore : cette proportion ne peut être déterminée que par des essais sur de petites quantités de matière.

On fait les divers mélanges dans les proportions suivantes :

	Sable très-blanc	100
	Calcine	200
ou	Potasse	80
	Soude	53
ou	Potasse	40
	Soude	27

Pour l'acide arsénieux on se sert de :

Sable blanc	100
Acide arsénieux	75 à 80
Potasse	80

Clouet donne les proportions suivantes pour l'émail par l'oxyde d'antimoine :

Verre blanc	300
Borax	100
Nitrate de potasse	25
Antimoine diaphorétique lavé	100

Nous avons indiqué les matières au moyen desquelles on obtient les verres de diverses couleurs; ce sont les mêmes qui servent à colorer les émaux. Mais, comme ici l'on n'a pas de transparence à conserver, on augmente à volonté les proportions pour obtenir des couleurs plus foncées.

Lorsqu'on veut colorer les émaux seulement par place, par exemple pour les chiffres sur les cadrans, les couleurs sont appliquées au pinceau, comme pour la peinture sur verre, en mêlant la matière colorante avec le mélange de quartz, de borax et de nitre, et le verre coloré ainsi obtenu est ensuite pulvérisé, est mêlé de même

Digitized by Google

avec de la térébentine, afin de lui donner assez de corps pour le faire tenir au pinceau.

PHOSPHATE DE SOUDE.

La soude forme avec l'acide phosphorique des combinaisons semblables à celles que nous avons étudiées à la potasse ; nous trouvons donc les combinaisons avec les acides métaphosphorique, pyrophosphorique et phosphorique ordinaire. De toutes ces combinaisons deux seulement sont employées : ce sont le phosphate ordinaire ou tribasique et le pyrophosphate.

PHOSPHATE TRIBAZIQUE DE SOUDE NEUTRE

$(NaO)^2, HO\ PO^5 = 143$ ou 1786,9.

Ce phosphate de soude est neutre ; l'équivalent d'eau qui se trouve dans la formule est de l'eau basique. Ce sel, qui est celui dont on fait usage dans les pharmacies, cristallise très-facilement en beaux prismes obliques à base rhomboïdale, terminés par un pointement, transparents, contenant 24 équivalents ou 60,211 pour 100 d'eau de cristallisation. Ces cristaux sont efflorescents ; si on les chauffe à + 100°, ils ne perdent que leur eau de cristallisation ; si l'on redissout alors ce sel dans une quantité d'eau bouillante convenable, par le refroidissement on obtient de nouveau les mêmes cristaux : ainsi le sel n'a pas changé de nature, parce que l'équivalent d'eau basique ne peut être éliminé que par la température rouge, qui le transforme ainsi en pyrophosphate dont la cristallisation est très-différente : ce sel doit donc être représenté par la formule $(NaO)^2$, HO, PO^5, $24HO$ quand il est cristallisé. Les cristaux chauffés dans un creuset fondent dans leur eau de cristallisation, et lorsqu'elle est évaporée, si l'on chauffe au rouge, l'équivalent d'eau basique s'évapore et le sel fond, par la fusion ignée, en un verre transparent qui, lorsqu'il est exposé à l'air, devient opaque en refroidissant. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, dont il faut 2 parties à la température de l'ébullition et 4 à la température ordinaire pour en dissoudre 1 de ce sel. La dissolution saturée à la température de l'ébullition, qui a lieu alors à + 106°,6, contient 112 parties de sel sec pour 100 d'eau. Il a une saveur faiblement alcaline, un peu salée, mais bien moins amère que celle de sulfate de la même base ; ce qui le fait préférer quelquefois dans son emploi comme purgatif : il a une réaction

Digitized by Google

alcaline. Lorsque le sel cristallise dans une dissolution saturée bouillante dont la température est maintenue au dessus de + 31°, les cristaux ne contiennent que 14 équivalents d'eau de cristallisation, et lorsque le sel effleuri est exposé à l'air humide, il reprend 14 équivalents d'eau; il semble d'après cela que c'est cette hydratation qui est la plus stable.

La préparation de ce sel se fait en traitant la dissolution du phosphate acide de chaux par le carbonate de soude; il se dépose du carbonate et du phosphate neutre de chaux; la dissolution contient le phosphate de soude mêlé d'un peu de sulfate; il faut ajouter du carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur ait une légère réaction alcaline; la liqueur est filtrée et concentrée pour faire cristalliser; pour le purifier, après avoir décanté l'eau-mère que l'on peut évaporer pour avoir de nouveaux cristaux, on dissout les cristaux dans l'eau distillée pour les faire cristalliser de nouveau.

Cette purification suffit, si ce sel ne contient pas d'arsenic, qui peut provenir de l'acide sulfurique dont on s'est servi pour la préparation du phosphate de chaux, et qu'il est nécessaire d'éliminer lorsque le sel doit être employé comme réactif pour les analyses et surtout pour les pharmacies. Le meilleur moyen consiste à faire passer d'abord un courant d'acide sulfureux dans la liqueur bouillante pour changer l'acide arsénique en acide arsénieux, puis on maintient l'ébullition pendant quelque temps, après avoir cessé de faire arriver le gaz sulfureux dont l'excès est ainsi expulsé. L'acide sulfureux qui est resté combiné a été transformé en acide sulfurique par suite de la réduction de l'acide arsénique. On fait alors passer un courant de gaz sulfhydrique dans la liqueur refroidie, il précipite l'arsenic à l'état de sulfure. Lorsqu'on est certain d'avoir employé un excès de ce gaz, ce que l'on reconnaît à l'odeur très-forte que la liqueur conserve, on bouche le vase pour laisser digérer pendant 24 heures. Après ce temps, tout l'arsenic est déposé, on fait bouillir pour chasser l'excès de gaz sulfhydrique; on filtre bouillant, et l'on ajoute un peu de carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur redevienne alcaline; c'est une condition nécessaire quand on veut avoir de beaux cristaux, que l'on redissout dans l'eau distillée pour faire cristalliser de nouveau.

Ce sel n'est employé dans les laboratoires que comme réactif pour reconnaître et séparer quelques oxydes. La médecine ne l'emploie que comme purgatif, à la dose de 30 à 60 grammes.

Digitized by Google

PHOSPHATE de SOUDE TRIBASIQUE ACIDE, $NaO,(HO)^2,PO^5$.

Le phosphate tribasique peut ne contenir que 1 équivalent de soude et 2 d'eau basique : la formule est $NaO,(HO)^2,PO^5$; il cristallise en prismes rhomboïdaux droits et en octaèdres à base rectangle : il est donc dimorphe, puisque ces deux formes sont incompatibles ; à quelqu'un de ces deux systèmes qu'appartiennent les cristaux, ils contiennent toujours 2 équivalents d'eau de cristallisation, et leur formule est $NaO,(HO)^2,PO^5 + 2\ HO$. Ces 2 équivalents d'eau de cristallisation peuvent être chassés complétement à la température de + 100°. Si l'on élève ensuite la température à + 230°, on élimine 1 des 2 équivalents d'eau basique, et le sel est ainsi transformé en *pyrophosphate*. Si on chauffe ensuite au rouge, on dégage le second équivalent, et il reste le *métaphosphate*.

Pour obtenir ce sel, on ajoute à la dissolution de phosphate neutre 1 équivalent d'acide phosphorique, dont on peut mettre un léger excès sans inconvénient, la base n'en pouvant prendre davantage : on évapore pour faire cristalliser, et l'on obtient ainsi le sel, que l'on purifie par une seconde cristallisation. Il est sans usage.

PHOSPHATE DE SOUDE TRIBASIQUE, ALCALIN $(NaO)^3,PO^5 = 165$ ou 2061,6.

Lorsqu'on ajoute à la dissolution du phosphate $(NaO)^2,HO,PO^5$ un nouvel équivalent de soude, ce que l'on fait au moyen d'un excès de carbonate ou d'hydrate de soude, si l'on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'il se fasse à la surface une pellicule cristalline, on obtient, par le refroidissement, une cristallisation en prismes à 6 faces terminés par une face oblique : pour les purifier, on les fait cristalliser de nouveau ; mais il faut éviter le contact de l'air ; l'acide carbonique de l'air se combinerait avec l'équivalent de soude que l'on a ajouté, et, l'équivalent d'eau s'y substituant, on reviendrait au sel neutre. Leur dissolution a une réaction fortement alcaline et caustique. Les cristaux contiennent 24 équivalents d'eau de cristallisation, et leur formule est $(NaO)^3,PO^5,24HO$. Les cristaux fondent dans leur eau de cristallisation à + 77° ; ils sont moins solubles que le sel neutre ; 100 parties d'eau n'en dissolvent que 19 $\frac{1}{2}$.

On doit préférer, pour la préparation de ce sel, la soude hydratée au carbonate, parce que, si l'on met un excès de ce dernier pendant

Digitized by Google

la cristillisation, il se combine avec le phosphate, dont il est presque impossible de le séparer.

Par la température rouge à l'abri du contact de l'air, on ne change en rien sa composition, puisqu'il ne peut perdre que de l'eau de cristallisation.

Ces trois phosphates tribasiques, étant traités par le nitrate d'argent neutre, donnent des précipités identiques de phosphate d'argent neutre et jaune pâle, dont la formule est $(AgO)^3,PO^5$; mais les liqueurs ne présentent pas les mêmes caractères ni la même composition. En effet, le phosphate alcalin, contenant 3 équivalents de base réelle, produit par la double décomposition 3 équivalents du nitrate de soude neutre, $(NaO)^3, PO^5 + 3\ (AgO,NO^5) = 3\ (AgO,\ PO^5) + 3\ (NaO,\ NO^5)$. Le phosphate neutre ne contenant que 2 équivalents de base réelle, il ne peut se former que 2 équivalents de nitrate de soude neutre et il y a 1 équivalent d'acide nitrique qui reste libre : $(NaO)^2, HO,PO^5 + 3(AgO,NO^5) = 3(AgO, PO^5) + 2\ (NaO,NO^5) + NO^5,HO$; aussi la liqueur offre-t-elle une réaction acide, quoique la dissolution de nitrate d'argent fût tout à fait neutre, et que celle de phosphate de soude eût une réaction alcaline plutôt qu'acide. Enfin, le phosphate acide, qui ne contient que 1 équivalent de base alcaline et offre une réaction acide, ne peut neutraliser que l'un des 3 équivalents d'acide du nitrate d'argent employé; et la liqueur a une réaction très-fortement acide $NaO,(HO)^2,PO^5 + 3\ (AgO,NO^5) = 3AgO,PO^5 + NaO,NO^5 + 2\ (NO^5HO)$.

Le phosphate alcalin anhydre est composé de :

Soude.	56,364
Acide phosphorique. . . .	43,636
	100,000

Le sel cristallisé, qui contient 24 équivalents d'eau de cristallisation, est composé de :

Soude.	18,372
Eau.	24,409
Acide phosphorique. . . .	57,219
	100,000

Le phosphate neutre desséché contient :

Soude.	43,456
Eau.	6,293
Acide phosphorique. . . .	50,251
	100,000

Digitized by Google

Ce phosphate calciné au rouge est le pyrophosphate anhydre, dont on trouve la composition plus loin.

Ce phosphate cristallisé, qui est le plus utile, est composé de :

Soude.	16,848	Phosphate anhydre,
Acide phosphorique.	19,565	36,413.
Eau.	63,587	
	100,000	

PYROPHOSPHATE DE SOUDE OU PHOSPHATE BIBASIQUE, $(NaO)^2 + PO^5 =$, 134, ou 1674,4.

Le phosphate de soude ordinaire, $(NaO)^2, HO, PO^5$, chauffé au rouge, se change, comme on a vu, en phosphate $(NaO)^2, PO^5$. Ce sel a des propriétés très-différentes de celles du phosphate ordinaire ; sa forme n'est pas la même, et les cristaux contiennent 10 équivalents ou 40,19 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'ils perdent entièrement à la température de + 350° : ils ne sont pas efflorescents. La formule du sel cristallisé devient $NaO)^2 + PO^5 + 10\,HO$. Ce sel est moins soluble que le phosphate ordinaire ; il exerce comme lui une réaction alcaline. Il a quelques propriétés particulières qui le font utiliser dans les arts ; il forme facilement des sels doubles qui ont une grande stabilité et que l'on emploie pour la dorure, l'argenture, et surtout l'étamage de la fonte et du fer, industries nouvelles sur lesquelles nous aurons à donner des détails utiles.

Lorsqu'on le traite par une dissolution de nitrate d'argent neutre, on obtient un précipité blanc ; et quoique la dissolution de phosphate de soude soit alcaline, la liqueur qui surnage est absolument neutre, parce qu'il se forme du phosphate bibasique ou pyrophosphate d'argent neutre et 2 équivalents de nitrate de soude neutre, $(NaO^2), PO^5 + 2\,(AgO, NO^5) = (AgO^2, PO^5) + 2\,(NaONO^5)$.

Le sel anhydre se compose de :

Soude.	46,269
Acide phosphorique. . . .	53,731
	100,000

Le sel cristallisé contient :

Soude.	27,676	Sel anhydre,
Acide phosphorique.	32,146	59,822.
Eau.	40,178	
	100,000	

Digitized by Google

PYROPHOSPHATE OU PHOSPHATE DE SOUDE ACIDE,

$NaO,HO,PO^5 = 112$, ou 1399,7.

Le sel précédent peut se combiner avec un second équivalent d'acide, et en même temps à 2 d'eau. $2(NaO^2), + PO^5, PO^5 + n\,HO$, donnent $2(NaO,HO), 2PO^5 + n-^2 HO$, ou $2(NaO,HO,PO^5)$; mais on obtient cette combinaison plus facilement en chauffant le phosphate acide tribasique NaO,HO^2,PO^5 à + 235°, sans dépasser cette température. Ce sel, qui a une forte réaction acide, est susceptible de cristalliser. Les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation qu'on peut leur faire perdre en les chauffant à + 350°; mais l'équivalent d'eau basique reste combiné, et le sel ne change pas de nature : on ne peut l'éliminer qu'en chauffant le sel à la température rouge; le sel devient alors le phosphate monobasique ou métaphosphate neutre NaO,PO^5.

Lorsqu'on traite la dissolution de ce sel par une de nitrate d'argent, on obtient de même un précipité blanc; mais la liqueur est acide : il se forme 1 équivalent de pyrophosphate d'argent, 1 de nitrate de soude et 1 d'acide nitrique hydraté.

$$NaO,HO,PO^5 + 2(AgO,NO^5) = (AgO)^2 + PO^5 + NaO,NO^5 + NO^5HO.$$

Ce sel est sans usages, et est composé de :

Soude.	27,678
Eau.	8,035
Acide phosphorique. . . .	64,287
	100,000

MÉTAPHOSPHATE OU PHOSPHATE MONOBASIQUE DE SOUDE, $NaO,PO^5 = 103$, ou 1287,2.

Ce sel, que l'on obtient par la calcination au rouge de pyrophosphate acide, est très-soluble, déliquescent : aussi ne peut-on pas l'obtenir cristallisé régulièrement. Le métaphosphate précipite aussi le nitrate d'argent en blanc, comme le pyrophosphate, dont il diffère en ce que, si l'on y verse du blanc d'œuf, après avoir ajouté un acide qui s'empare de la soude, l'albumine est coagulée. Avec le nitrate d'argent on obtient 1 équivalent de métaphosphate d'argent et 1 de nitrate de soude : les deux sels obtenus sont neutres comme ceux qui ont servi à la réaction $NaO,PO^5 + AgO,NO^5 = AgO,PO^5 +$

Digitized by Google

NaO,NO^5. Ce sel est jusqu'ici sans usages, si ce n'est dans les laboratoires; il est composé de :

Soude.	27,678
Acide phosphorique. . . .	72,322
	100,000

Ce qui a été dit des acides phosphorique, mono, bi et trihydraté, dispense de détails plus étendus sur les phosphates de soude qui y correspondent.

PHOSPHATE DE POTASSE ET DE SOUDE.

Ce sel double a été obtenu par M. Mitscherlich; il cristallise; les cristaux contiennent 17 équivalents ou 50,5 pour 100 d'eau; on l'obtient en neutralisant le biphosphate de soude par du carbonate de potasse, ou indifféremment le biphosphate de potasse par du carbonate de soude. On ajoute le carbonate jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence; on évapore pour faire cristalliser. Les cristaux contiennent :

Phosphate de potasse. . . .	27,38
Phosphate de soude.	22,12
Eau.	50,50
	100,00

Il est sans usages.

PHOSPHITE DE SOUDE, NaO, PO^3.

Le phosphite de soude est cristallisable en rhomboèdres très-voisins du cube; il est déliquescent, et pour lors extrêmement soluble dans l'eau. Selon M. Dumas, il est insoluble dans l'alcool, et selon Berzélius, soluble même dans l'alcool anhydre. On l'obtient directement en saturant l'acide phosphoreux par le carbonate de soude : il est sans importance et sans usages.

HYPOPHOSPHITE DE SOUDE, NaO,P^2O.

Ce sel est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise sous forme de lames carrées qui ont un éclat nacré lorsqu'on en place dans le vide sec sa dissolution préalablement con-

Digitized by Google

centrée. Pour le préparer, on traite l'hypophosphite de chaux qui provient de la préparation du gaz hydrogène phosphoré par le carbonate de soude : il se forme du carbonate de chaux insoluble et de l'hypophosphite de soude; on sépare le carbonate de chaux en filtrant, et l'on concentre.

ARSÉNIATE DE SOUDE, $(NaO)^2AsO^5 = 177$, ou 2211,9.

Ce sel, quoique contenant 2 équivalents de soude, est un arséniate neutre; il cristallise en gros prismes hexaèdres contenant 24 équivalents, ou 54,8 pour 100 d'eau. Cependant, si la cristallisation se fait entre les températures de + 18 à + 20° par l'évaporation spontanée, les cristaux ont une autre forme et ne contiennent, selon M. L. Gmelin, que 16 équivalents ou 44 pour 100 d'eau : ces cristaux ne s'effleurissent pas comme ceux qui sont à 24 équivalents d'eau. La dissolution a une réaction alcaline, et se comporte cependant dans ses réactions de double décomposition avec les sels de plomb, d'argent, etc., comme on a vu que cela arrivait avec le pyrophosphate neutre $(NaO)^2AsO^5 + 2(PbO,NO^5) = (PbO)^2AsO^5 + 2(NaO,NO^5)$, et la dissolution est neutre.

On obtient cet arséniate en neutralisant l'acide arsénieux par le carbonate de soude dont on doit mettre un petit excès, comme pour le phosphate de soude. On concentre la dissolution qui cristallise par le refroidissement.

Ce sel est quelquefois employé comme réactif, et la médecine en fait usage pour le traitement de quelques maladies, mais à doses extrêmement faibles : c'est principalement pour quelques affections cutanées, telles que l'exémas. On l'emploie aussi en fumigations sous forme de cigarettes; il est composé de :

Soude.	35,028
Acide arsénique.	64,972
	100,000

BIARSÉNIATE DE SOUDE, $NaO,AsO^5 = 146$ ou 1824,7.

Lorsqu'on ajoute à la dissolution du sel précédent une quantité d'acide arsénique suffisante pour que sa dissolution ne précipite plus le chlorure de barium, et que l'on évapore convenablement la dissolution, on obtient des cristaux prismatiques droits à base rhom-

Digitized by Google

boïde qui contiennent 4 équivalents, ou 19,72 pour 100 d'eau : ces cristaux sont inaltérables à l'air. Lorsqu'on traite ce sel par une dissolution neutre d'un sel d'argent, de plomb, etc., on obtient un précipité semblable à celui que donne le sel précédent : il faut donc 2 équivalents de nitrate de plomb, par exemple, pour 1 de biarséniate, et la liqueur est acide, car il n'y a que 1 équivalent de soude pour les 2 d'acide nitrique :

$$NaO,AsO^5 + 2\,(PbO,NO^5) = (PbO)^2AsO^5 + NaO,NO^5 + NO^5HO.$$

Il est composé de :

Soude.	21,235
Acide arsénique.	78,767

ARSÉNIATE DE POTASSE ET DE SOUDE, KO, NaO, 2 AsO^5.

Cet arséniate double est l'analogue du phosphate de potasse et de soude ; et s'obtient de la même manière ; il donne des cristaux qui contiennent 17 équivalents d'eau ; il contient :

Arséniate de potasse. . . .	30,24
Arséniate de soude.	26,65
Eau.	43,11
	100,00

ARSÉNITE DE SOUDE, NaO,AsO^3.

L'arsénite de soude cristallise très-difficilement. Quand on évapore la dissolution en consistance sirupeuse, on obtient de petits cristaux grenus ; il est sans importance. On ne se sert dans les laboratoires que de l'arsénite de potasse.

LITHIUM, Li = 6,4 ou 80,37.

Le lithium a été obtenu pour la première fois par Davy, mais de manière à constater, pour ainsi dire, seulement son existence. MM. Bunsen et Mathiesen ont obtenu ce métal par la voie électrique, en quantité assez considérable pour en reconnaître facilement les propriétés. Ce métal est aussi blanc que l'argent, dont il a l'éclat ; c'est le plus léger des corps solides obtenus jusqu'ici ; sa den-

Digitized by Google

sité est 0,5936; il est très-ductile : ces chimistes ont pu en tirer un fil de près d'un mètre de longueur et de $\frac{3}{4}$ de millimètre de diamètre avec un petit morceau pesant seulement 5 milligrammes. Au contact de l'air, il s'oxyde rapidement et devient presque noir; il brûle vivement avec une lumière blanche très-éclatante dans l'oxygène, le chlore et les vapeurs de brome, d'iode et de soufre; mis en contact avec l'eau, il la décompose, même à froid, avec un abondant dégagement d'hydrogène.

On ne peut le conserver que sous l'huile de naphte, comme le potassium et le sodium, ou dans des tubes privés d'air. Il n'existe dans la nature qu'en combinaison.

OXYDE DE LITHIUM OU LITHINE, LiO = 14,4 ou 180,37.

La lithine est le seul oxyde de lithium connu jusqu'ici; il existe dans la nature à l'état de combinaison avec l'acide silicique formant des silicates multiples. La lithine a été découverte en 1817 par M. Arfwedson dans le pétalite, le spodumen, la tourmaline apyre, le triphyllin; on la trouve aussi dans l'amblygonite, et surtout la variété de mica nommée lépidolithe; c'est ordinairement de cette dernière substance qu'on la retire. M. Delesse l'a trouvée depuis peu dans une roche des Vosges nommée *minette* par M. Voltz.

Cet oxyde est incolore; il a une grande ressemblance avec ceux de potassium et de sodium; comme eux il forme un hydrate LiO,HO, qui ne peut être décomposé par la chaleur; mais il fond, et peut être coulé en plaques dont la cassure est cristalline; il est très-soluble dans l'eau; sa saveur est très-caustique, moins cependant que celle de la soude et de la potasse. Il est inodore; il absorbe facilement l'acide carbonique de l'air, et se transforme ainsi en carbonate qui diffère de ceux de potasse et de soude en ce qu'il est beaucoup moins soluble dans l'eau. Il attaque le platine beaucoup plus fortement que ne font la potasse et la soude : cette propriété sert même à le caractériser, parce que, chauffé au chalumeau sur une lame de platine, il y produit immédiatement une tache noire. Si l'on maintenait pendant un certain temps de la lithine fondue dans un creuset de platine, il serait probablement percé.

On retire ordinairement la lithine du lépidolithe, qui cependant n'en contient pas plus de 4 pour 100; elle s'y trouve à l'état de combinaison avec de l'acide silicique; elle y est associée à la potasse, la

Digitized by Google

soude, l'alumine, etc. On réduit ce minéral en poudre fine; on le mêle avec deux parties de chaux vive également en poudre, et l'on chauffe la matière à la forge. On réduit en poudre la masse qui a été frittée plutôt que fondue; on la traite par l'eau bouillante, et l'on maintient l'ébullition pendant un certain temps en y ajoutant un peu d'hydrate de chaux : on décante la liqueur claire, et on jette le dépôt sur un filtre; puis on traite la liqueur par l'acide chlorhydrique dont on met un faible excès. On transforme ainsi toutes les bases en chlorures; on évapore pour faire cristalliser la plus grande partie du chlorure de potassium, qui y est plus abondant que les autres; la dissolution décantée est traitée par le carbonate d'ammoniaque, qui précipite la chaux et l'alumine; en filtrant on sépare le précipité, et la liqueur est évaporée à siccité : on calcine presque au rouge pour volatiliser les sels ammoniacaux. Le résidu n'est plus alors composé que des chlorures de potassium, sodium et lithium. Les deux premiers sont solubles dans l'eau, mais non déliquescents et peu solubles dans l'alcool; le chlorure de lithium y est, au contraire, assez soluble. Traitant, d'après cela, le résidu réduit en poudre par l'alcool, on dissout tout le chlorure de lithium, et seulement des traces de chlorure de potassium et de sodium. On filtre la dissolution alcoolique, et l'on distille l'alcool pour en recueillir les trois quarts. Le résidu de la distillation est évaporé à siccité, après y avoir ajouté assez d'acide sulfurique pur pour décomposer complétement le chlorure. On chauffe au rouge pour chasser l'excès d'acide sulfurique, on dissout dans l'eau distillée, et l'on traite ensuite la dissolution par l'acétate de baryte : on forme ainsi du sulfate de baryte insoluble que l'on sépare en filtrant. La dissolution contient de l'acétate de lithine que l'on évapore à siccité et que l'on calcine pour décomposer l'acide acétique; il reste du carbonate de lithine.

Lorsqu'on traite ce carbonate en dissolution dans l'eau par l'hydrate de chaux, on obtient la lithine caustique en dissolution qu'il faut évaporer dans une capsule, puis fondre dans un creuset d'argent. L'oxyde de lithium ou lithine est composé de :

Lithium.	44,56
Oxygène.	55,44
	100,00

Cet oxyde est sans usages.

CARACTÈRE DES SELS DE LITHINE.

Les sels de lithine ne peuvent être confondus qu'avec ceux de

Digitized by Google

potasse ou de soude ; car le carbonate et le phosphate sont solubles à chaud, tandis que ceux de tous les autres métaux sont insolubles à chaud comme à froid. Presque toujours un sel de lithine est déliques cent quand le sel correspondant de potasse n'a pas une solubilité remarquable, et, au contraire, il est peu soluble quand celui de potasse l'est beaucoup.

Ils diffèrent des sels de potasse et de soude en ce que leurs dissolutions concentrées et froides produisent un précipité par l'addition d'une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, et par celle d'un phosphate de ces bases ; dans ce dernier cas, c'est toujours un phosphate double qui se précipite.

On a vu plus haut que le chlorure de lithium est déliquescent et soluble dans l'alcool ; ce qui offre encore une différence caractéristique.

L'action de la lithine sur une lame de platine, à la flamme du chalumeau, est encore un des caractères qui distinguent la lithine.

Les sels de lithine sont aussi caractérisés par leur fusibilité, qui est beaucoup plus grande que celle des sels de potasse ou de soude ; il suffit même d'une assez faible quantité de ces sels pour entraîner les autres en fusion. Ils colorent la flamme de l'alcool en rouge pourpre.

NITRATE DE LITHINE, LiO,NO^5 = 68,4 ou 855,37.

Le nitrate de lithine est un sel neutre cristallisable très-hygrométrique ; il a la même saveur que le nitrate de potasse ; il est entièrement soluble dans l'eau et fond très-facilement ; il est composé de :

Lithine.	21,06
Acide nitrique.	78,94
	100,00

CHLORURE DE LITHIUM, LiCl = 41,9 ou 443,2.

Le chlorure de lithium cristallise en cubes ; il est indécomposable par la chaleur ; il fond facilement ; chauffé au rouge, il se volatilise un peu. C'est un des sels les plus déliquescents, il est soluble presqu'en toute proportion dans l'eau ; lorsque le sel est complétement dissous par déliquescence, il se forme au bout d'un certain

Digitized by Google

temps de gros cristaux qui contiennent, selon M. Germann, 4 équivalents ou 46,5 pour 100 d'eau de cristallisation ; ces cristaux, placés sur des corps absorbants pour être essorés, deviennent bientôt opaques, sont friables et se réduisent facilement en une poudre cristalline, le chlorure de lithium composé de :

Lithium.	15,28
Chlore.	84,72
	100,00

On peut le préparer directement en traitant le carbonate ou l'hydrate par l'acide chlorhydrique. Il est plus économique de le faire en traitant le triphyllin, que l'on trouve à Robenstein en Bavière : c'est un phosphate basique de lithine, fer et manganèse. En traitant par l'acide chlorhydrique, on dissout le tout; en faisant passer un courant de chlore à travers la dissolution, on transforme le protochlorure de fer en perchlorure, ou bien on traite le minéral par l'eau régale, qui donne directement le perchlorure; on évapore jusqu'à siccité ; on reprend par l'eau, et l'on ajoute de l'ammoniaque dans la dissolution bouillante. Le fer et le manganèse se déposent alors à l'état de phosphate : on filtre la liqueur, à travers laquelle on fait passer du gaz sulfhydrique, pour être sûr de séparer les dernières traces de manganèse; on fait bouillir et filtrer bouillant pour évaporer à siccité, et, on chauffe fortement dans une capsule de porcelaine pour chasser le chlorhydrate d'ammoniaque : il ne reste que le chlorure de lithium pur.

CHLORATE DE LITHINE, $LiO,ClO^5 = 89,9$ ou 1123,57.

Le chlorate de lithine est extrêmement soluble dans l'eau ; il cristallise confusément en masse radiée : les cristaux contiennent 1 équivalent ou 9, 1 pour 100 d'eau; il est déliquescent. Quoique les cristaux ne contiennent que peu d'eau, ils fondent dans cette eau quand on les chauffe à + 50°, et la perdent complétement à + 100° ; et dès cette température le sel se décompose en dégageant de l'oxygène. On l'obtient directement ; il est composé de :

Lithine.	8,477
Acide chlorique. . . .	91,523
	100,000

Digitized by Google

PERCHLORATE DE LITHINE, LiO,ClO^7 = 107,9 ou 1323,57.

Ce sel diffère essentiellement du perchlorate de potasse, qui est presque insoluble à froid, tandis que celui de lithine est déliquescent, soluble dans l'alcool. Cette dernière propriété permet de séparer d'une manière complète le sel de potasse de celui de lithine. Il est composé de :

Lithine.	6,537
Acide perchlorique. . .	93,463
	100,000

BORATE DE LITHINE, LiO,BoO^5 = 132,7 ou 1658,67.

Ce sel ne cristallise qu'en plaçant la dissolution concentrée par la chaleur dans le vide sec; il affecte la forme d'aiguilles fines, qui s'effleurissent si on les y laisse : il est déliquescent.

IODATE DE LITHINE, LiO,IO^5 = 179,7 ou 2258,57.

Lorsqu'on évapore la dissolution de ce sel, on obtient une croûte cristalline, qui est anhydre. Ce sel est soluble dans deux fois son poids d'eau à froid, et est beaucoup plus soluble à la température de l'ébullition.

FLUORURE DE LITHIUM, LiFl = 24,4 ou 320,17.

Le fluor forme avec le lithium une combinaison qui est à peine soluble dans l'eau froide; il ne donne par l'évaporation que des cristaux extrêmement petits, fusibles en une masse transparente qui devient opaque par le refroidissement.

SULFURES DE LITHIUM.

Il est probable que le lithium forme un grand nombre de sulfures : on ne connaît que le monosulfure et le sulfhydrate de sulfure.

Digitized by Google

SULFURE DE LITHIUM, $LiS = 22,4$ ou $280,37$.

On l'obtient en chauffant le sulfate de lithine avec du charbon, dont on ne met pas un excès, ce qui produirait un pyrophore. L'opération se fait dans une cornue; il serait préférable d'opérer en plaçant le sulfate de lithine dans un creuset brasqué, s'il n'était pas si fusible. Il est composé de :

Lithium.	28,57
Soufre.	71,43
	100,00

Le sulfhydrate de sulfure, dont la formule est LiS,HS, ne peut cristalliser; la chaleur est sans action sur lui; il est déliquescent, soluble dans l'alcool; on l'obtient en saturant d'acide sulfhydrique la dissolution de sulfure.

SULFATE DE LITHINE, $LiO,SO^3 = 54,4$ ou $680,37$.

Le sulfate de lithine est un sel incolore comme tous ceux que produit la lithine; il cristallise en prismes très-surbaissés, presque tabulaires, contenant 1 équivalent ou 14,2 pour 100 d'eau; ils sont inaltérables à l'air, fondent facilement : l'eau dissout un peu plus du tiers de son poids de sel anhydre à + 18° : l'alcool en dissout à peine : ce sel est très-facilement fusible quand il est pur. On le prépare comme le chlorure au moyen du triphyllin, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. Il est composé de :

Lithine.	26,52
Acide sulfurique.	73,48
	100,00

Il forme avec la soude un sulfate double qui cristallise en rhomboèdres.

CARBONATE DE LITHINE, $LiO,CO^2 = 36,4$ ou $455,37$.

Le carbonate de lithine est un peu soluble à froid, assez soluble dans l'eau bouillante. Par l'évaporation de la liqueur, on obtient une croûte cristalline : il fond lorsqu'on le chauffe au rouge sombre, et forme une masse qui ressemble à un émail dont la cassure n'offre pas d'indices de cristallisation; il est insoluble dans l'alcool; il est

Digitized by Google

plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique; on en rencontre en dissolution dans quelques eaux minérales de la Bavière. Le carbonate de lithine a une réaction alcaline.

On obtient le carbonate de lithine par plusieurs procédés; comme il est peu soluble, on peut l'obtenir par double décomposition en traitant le chlorure de lithium par le carbonate d'ammoniaqne; il faut que les deux dissolutions soient concentrées et froides. Le carbonate de lithine se précipite en poudre blanche que l'on recueille sur un filtre sur lequel on le lave avec de l'alcool concentré; on ne peut se servir de carbonate de soude, qui pourrait y rester mêlé sans qu'on pût l'enlever facilement, tandis que le carbonate et le chlorhydrate d'ammoniaque, s'il en reste, peuvent être facilement éliminés par la chaleur : ce procédé est le meilleur. Cependant on peut aussi le préparer en traitant le sulfure de lithium par l'acétate de baryte, dont on peut mettre un excès sans inconvénient. On sépare le sulfate de baryte par la filtration, la dissolution ne contient plus que les acétates de lithine et de baryte; on évapore à siccité; on calcine; on reprend par l'eau bouillante, qui dissout le carbonate de lithine et laisse le carbonate de baryte qui résultent de la décomposition des acétates; on pourrait aussi ajouter à la dissolution un peu de carbonate d'ammoniaque qui précipiterait la baryte à l'état de carbonate que l'on séparerait par filtration; puis calcinant, le carbonate d'ammoniaque, résultant de l'acétate, serait volatilisé. C'est au moyen de ce sel que l'on se procure toutes les combinaisons de lithium; il n'a pas d'autre usage. Il est composé de :

Lithine.	39,89
Acide carbonique. . . .	60,11
	100,00

BORATE DE LITHINE, LiO,BoO^3 = 84,2 ou 1052,67.

Le borate de lithine ressemble beaucoup au borax; il a comme lui une saveur alcaline : ses réactions le sont aussi; il cristallise facilement; lorsqu'on le chauffe, l'eau de cristallisation se dégage, et le sel se boursoufle considérablement; puis, quand il est sec, il fond en un verre transparent. Il est composé de :

Lithine.	17,1
Acide borique.	82,9
	100,0

Digitized by Google

PHOSPHATE NEUTRE DE LITHINE, $(LiO)^2,HO,PO^5$ = 109,8 ou 1373,24.

Ce phosphate, analogue au phosphate de soude ordinaire, est à peine soluble dans l'eau à la température ordinaire; on ne l'obtient pas par double décomposition, mais en ajoutant de l'acide phosphorique à la dissolution d'acétate de lithine, parce qu'il a une grande tendance à produire, surtout avec la soude, un phosphate double. Il est composé de :

Lithine.	13,114
Eau.	8,196
Acide phosphorique. .	78,690
	100,000

PHOSPHATE ACIDE DE LITHINE, $LiO,(HO)^2,PO^5$ = 104,4 ou 1305,37.

Ce sel s'obtient par l'addition de 1 équivalent d'acide phosphorique à 1 de phosphate neutre : en évaporant la dissolution, on l'obtient en très-petits cristaux transparents; il est très-soluble.

PHOSPHATE DE SOUDE ET DE LITHINE.

Ce sel contient 1 équivalent de chacun de ces phosphates; il est presque insoluble à froid; car à + 15°, selon M. Brandes, il faut 1,396 parties d'eau pour en dissoudre 1 de ce sel : aussi peut-on reconnaître par son moyen la présence de quantités très-faibles de lithine; à + 100°, il faut 951 parties d'eau pour le dissoudre.

AMMONIUM, NH^4.

En parlant de l'ammoniaque, dont la formule est NH^3, nous avons vu qu'on ne la connaissait qu'à l'état de liberté; que, dès qu'elle entrait en combinaison avec un corps quelconque, c'était toujours en acquérant ou en perdant 1 équivalent d'hydrogène, et en produisant deux corps particuliers: l'un NH^4, que l'on nomme *ammonium*, parce qu'il paraît avoir toutes les propriétés des métaux alcalins; l'autre NH^2, que l'on a nommé *amide* ou *amidogène*, parce qu'il entre dans la composition d'une sorte de famille de corps à laquelle

Digitized by Google

on a donné le nom d'*amides* pour rappeler qu'ils contiennent une partie des éléments de l'ammoniaque que l'on peut régénérer. Ces deux corps se comportent comme des radicaux; ils n'ont cependant pas été isolés jusqu'ici et sont encore hypothétiques, puisqu'on ne les connaît qu'à l'état de combinaisons dont on ne peut les séparer sans faire perdre à l'un 1 équivalent d'hydrogène, et en faire acquérir 1 à l'autre pour reproduire l'ammoniaque.

L'existence de l'ammonium et de l'amidogène est donc par cette raison encore le sujet de controverse, quoiqu'en l'admettant on puisse rendre compte de la manière la plus complète de toutes les réactions produites par l'ammoniaque. Nous ferons cependant l'histoire des combinaisons salines de l'ammoniaque, en la considérant comme un oxyde d'ammonium, et naturellement nous serons amené en même temps à parler des amides. Quelques considérations préliminaires vont faire voir comment les phénomènes peuvent s'expliquer à ce point de vue.

L'ammoniaque NH^3 ne peut se combiner sans décomposition avec les acides anhydres pour former les sels correspondant à ces acides; elle se combine, au contraire, avec eux quand ils sont hydratés, sans qu'il y ait décomposition ni de l'ammoniaque ni de l'acide. L'ammoniaque n'est donc pas une base par elle-même, mais elle en devient une au moyen de l'équivalent d'eau. Voici comment on explique alors la réaction : l'ammoniaque NH^3, en présence de l'eau et d'un acide, opère la décomposition de l'eau en s'emparant de ses deux éléments, car il n'y a pas de gaz dégagé ; l'équivalent d'hydrogène se combine avec l'ammoniaque pour la transformer en ammonium NH^4, qui, en présence de l'acide, retient l'oxygène de cette eau pour constituer l'oxyde d'ammonium NH^4O, base énergique, par suite de l'affinité de l'acide pour la base dont il détermine la formation, comme il produit celle de l'oxyde de zinc lorsqu'on met ce métal en présence d'un acide et de l'eau, qu'il ne décomposerait pas sans le concours de l'acide.

Dans ce dernier cas, le métal existant n'a besoin que d'oxygène pour devenir une base, et l'hydrogène se dégage ; mais, dans le premier, le métal n'existe pas : il y a seulement en présence les éléments qui peuvent le constituer, et l'affinité prédisposante de l'acide pour la base qui peut prendre naissance détermine l'action plus complète qui produit simultanément le métal et son oxyde.

Avant que l'on eût aucune donnée pour supposer l'existence de ce métal complexe, l'idée en avait cependant germé, dès que Davy

Digitized by Google

eut découvert que les alcalis étaient les oxydes de métaux réels. Les expériences de Berzélius, de Davy, de Seebeck et de Trommsdorf, qui produisirent cet amalgame remarquable résultant, soit de l'action de la pile dans un globule de mercure placé dans une coupelle de sel ammoniac, soit de l'amalgame de potassium sur une dissolution concentrée du même sel, amalgame présentant tous les caractères de la métallicité, ces expériences firent adopter par le plus grand nombre des chimistes l'opinion d'un radical métallique complexe, surtout après les expériences de Gay-Lussac qui démontrèrent que le cyanogène ou carbure de nitrogène se comportait comme un radical métalloïde.

En décrivant l'ammoniaque nous avons parlé de cet amalgame, qui occupe un volume dix fois plus considérable que celui de potassium qui le produit : nous n'avons donc qu'à le rappeler et à renvoyer à ce que nous en avons dit, t. I, p. 97. En parlant du chlorhydrate d'ammoniaque, nous aurons à expliquer comment on procède pour l'obtenir.

Les sels formés par l'ammoniaque contiennent, comme nous l'avons dit, 1 équivalent d'eau ; en les considérant comme sels d'ammoniaque, on porte l'eau sur l'acide. Ainsi l'on écrirait pour le sulfate d'ammoniaque NH^3,SO^3,HO ; en les considérant comme sels d'ammonium, l'équivalent d'eau se porte sur l'ammoniaque pour constituer l'oxyde d'ammonium ; et l'on formule ainsi NH^4O,SO^3, comme pour le sulfate de potasse on écrit KO,SO^3.

Les sels haloïdes peuvent être formulés aussi facilement dans les deux hypothèses. L'ammoniaque se combine directement avec les acides hydriques anhydres ; ce qui s'explique facilement dans la théorie de l'ammonium, parce que les acides hydriques cèdent leur équivalent d'hydrogène à l'ammoniaque pour le transformer en ammonium, $NH^3 + HCl = NH^4,Cl$, c'est-à-dire chlorure d'ammoniaque ; la première formule représente le sel considéré comme chlorhydrate d'ammoniaque. On voit ainsi que les acides hydriques anhydres peuvent se combiner avec l'ammoniaque anhydre sans contredire l'hypothèse de l'ammonium, hypothèse qui se trouve appuyée par la combinaison avec le chlorure de platine $(NH^4Cl) + (PtCl^2)$, entièrement pareil au chlorure de potassium et de platine $(KCl) + (PtCl^2)$.

Mais, si l'on met le gaz ammoniac anhydre en contact avec un oxacide anhydre, comme il n'a pas d'hydrogène qu'il puisse céder à l'ammoniaque, il se produit des combinaisons d'un ordre particu-

Digitized by Google

lier, dans lesquelles on trouve l'ammoniaque et l'acide ; toutefois ces combinaisons ne ressemblent aucunement par leurs propriétés aux sels correspondants, sels qui se produisent lorsqu'on ajoute de l'eau, et qu'on maintient en ébullition pendant quelque temps : ce sont ces combinaisons anhydres que l'on nomme *amides*. Ainsi, la combinaison de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique anhydre, NH^3,SO^3, est nommée *sulfamide*. Il est facile de démontrer expérimentalement la différence qui existe entre le sulfate anhydre ou sulfamide et le sulfate d'ammoniaque : la dissolution de sulfamide ne donne pas de précipité par les sels de baryte, comme le fait le sulfate d'ammoniaque.

CARACTÈRE DES SELS D'AMMONIUM.

Les sels ammoniacaux ont des caractères qui ont la plus grande ressemblance avec ceux de potassium : quelques-uns cependant présentent des différences remarquables qui les font reconnaître facilement ; ils sont incolores, ils ont généralement une saveur âcre, désagréable.

Les sels ammoniacaux ne sont précipités ni par les sulfures ni par les carbonates alcalins ; ces deux propriétés les distinguent de ceux de tous les sels des métaux non alcalins.

Chauffés dans un tube avec l'hydrate d'un oxyde alcalin ou alcalin terreux, ils laissent dégager l'ammoniaque, qu'il est facile de reconnaître à son odeur ou par son action sur un papier rouge légèrement humecté, qui est immédiatement ramené au bleu. Si la quantité sur laquelle on opère est très-petite, on rend facilement visible le dégagement d'ammoniaque en approchant une baguette de verre que l'on a trempée dans l'acide chlorhydrique, ce qui produit une vapeur blanche très-visible de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce caractère sert à les distinguer des autres sels alcalins.

Le chlorure de platine produit dans les sels d'ammoniaque un précipité jaune semblable à celui qu'on obtient par les sels de potassium ; comme lui, il est jaune, à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, décomposé par la chaleur en perdant tout le chlore et l'ammoniaque, de telle sorte qu'il ne reste que le platine métallique. Ce caractère suffit pour le distinguer du précipité produit par les sels de potassium, qui, traité de même par la chaleur, ne perd que le chlore combiné avec le platine. Il reste donc, dans ce cas, du platine métallique aussi, mais il est mélangé avec le chlorure de potassium

Digitized by Google

qui n'a été ni décomposé ni volatilisé, et que l'on peut dissoudre dans l'eau pour en constater la présence.

Les sels ammoniacaux sont aussi précipités par la dissolution concentrée de sulfate d'alumine, qui y forme un précipité cristallin d'alun ammoniacal. Comme avec les sels de potasse, on obtient de l'alun potassique; il est facile de les distinguer soit en chauffant avec une dissolution alcaline qui dégage l'ammoniaque, soit en calcinant : la chaleur décompose les deux aluns; mais l'alun à base ammoniacale ne laisse que l'alumine; l'alun à base de potasse laisse l'alumine et le sulfate de potasse.

L'acide tartrique n'y produit pas un précipité, comme dans les sels de potasse, quand ils sont peu concentrés.

NITRATE D'AMMONIUM ou D'AMMONIAQUE, NH^4O,NO^5, ou NH^3,HO,NO^5, = 80 ou 1,000.

Le nitrate d'ammoniaque cristallise facilement en prismes peu distincts, très-longs, striés, ressemblant à ceux de nitrate de potasse. Le nitrate d'ammoniaque est très-soluble dans l'eau; en se dissolvant il produit un abaissement de température considérable. 100 parties d'eau en dissolvent 200 parties à + 18°, et, selon M. Lepage, plus de 2,000 à l'ébullition, qui a lieu à + 164°, quand l'eau en est saturée. Si la dissolution n'est pas trop concentrée et qu'on laisse refroidir lentement, on obtient des cristaux très-nets, qui sont des prismes hexagonaux ne contenant pas d'eau de cristallisation; projeté sur le charbon rouge, il active fortement la combustion en produisant une flamme rougeâtre due à la combustion de l'hydrogène, ce qui lui avait fait donner le nom de *nitrum flammans*.

Lorsqu'on le chauffe, il fond, il perd son eau d'interposition et de constitution, et se décompose en eau et protoxyde de nitrogène pur, si l'on ne chauffe pas trop fortement; la décomposition commence à + 25°. Si l'on chauffe trop fortement, il se forme du nitrite d'ammoniaque qui produit des vapeurs blanches, et de plus du gaz bioxyde de nitrogène.

On obtient ce sel directement; il ne sert dans les laboratoires qu'à la préparation du protoxyde de nitrogène et pour les mélanges réfrigérants. On en fait peu d'usage en médecine; il n'est employé

Digitized by Google

que comme diurétique, à la dose de quelques décigrammes. Il est composé de :

Ammoniaque.	19,101
Eau	20,225
Acide nitrique.	60,674
	100,000

NITRITE D'AMMONIAQUE, NH^4O, NO^3 ou NH^3, HO, $NO^3 = 64$ ou 800.

Ce sel cristallise en aiguilles : les cristaux ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; ils sont très-solubles ; quand on les chauffe, ils fondent et dégagent du nitrogène, et il se forme de l'eau NH^4O, $NO^3 = 2N + 4HO$. On l'obtient en décomposant le nitrate de plomb par le sulfate d'ammoniaque.

CHLORURE D'AMMONIUM, ou CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE, ou SEL AMMONIAC, NH^4Cl ou NH^3, $HCl = 53,5$ ou 668,2.

Le sel ammoniac se trouve dans la nature, quelquefois en cristaux, plus ordinairement amorphe, près des volcans et dans les fissures des terrains qui recouvrent des houillères embrasées.

Le gaz ammoniac se combine avec son volume de gaz acide chlorhydrique : il en résulte des vapeurs blanches qui se déposent sous forme d'une couche solide blanche, très-soluble dans l'eau, et qui même est hygrométrique ; sa solubilité est plus grande à chaud qu'à froid. 100 parties d'eau en dissolvent 36,75 à + 18° ; 88,90 à + 114°,2, qui est la température de l'ébullition. Il est soluble dans l'alcool. Il est indécomposable par la chaleur, qui le réduit seulement en vapeur avant la température rouge. Le sel ainsi sublimé est demi-transparent ; quoique peu dur, il offre une assez grande résistance, et il est très-difficile à réduire en poudre : sa densité est alors 1,55. Sa cristallisation est confuse et penniforme quand elle s'opère dans des dissolutions trop concentrées ; mais la dissolution saturée à froid donne par l'évaporation spontanée, quand elle n'est pas trop rapide, des cubes ou des octaèdres. Il est connu depuis longtemps. Tout le sel ammoniac du commerce venait jadis de l'Égypte ; c'est en France que l'on a commencé à en fabriquer ensuite.

Digitized by Google

Ce sel est le plus important de tout ceux que forme l'ammoniaque : on peut le préparer directement en mêlant les deux gaz secs à volumes égaux, ou les deux gaz dissous dans l'eau; mais ces procédés sont pratiqués seulement comme expériences de laboratoire; dans les arts, on l'obtient de diverses manières.

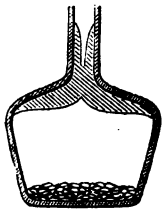
Lorsqu'on chauffe des matières animales en vase clos, il se dégage toujours du carbonate et un peu de sulfhydrate d'ammoniaque dans les produits de la distillation qui contiennent de l'eau et des huiles empyreumatiques brunes d'une odeur fétide, du goudron, etc. C'est principalement en calcinant ainsi les os pour fabriquer le noir animal que l'on obtient ce produit. Une partie du carbonate d'ammoniaque est en dissolution dans la liqueur; le reste est cristallisé dans les tonneaux et les tuyaux qui établissent la communication entre les cylindres et les tonneaux par lesquels passent les vapeurs : on dissout le tout, et la dissolution est portée dans des réservoirs plus hauts que larges, afin de laisser déposer autant que possible le goudron qui retient une partie des huiles; mais il est préférable de mettre à part le dépôt de carbonate d'ammoniaque pour le purifier par sublimation. L'huile qui vient à la surface est enlevée avec soin au moyen de poches, sortes de cuillers en fer.

Lorsqu'on a enlevé l'huile et que le goudron est déposé, on décante les eaux que l'on traite par l'acide chlorhydrique, ou mieux par le chlorure de manganèse provenant des fabriques de chlorure de chaux et dont la valeur est très-faible. Dans le premier cas, l'acide chlorhydrique s'empare de l'ammoniaque, et l'acide carbonique se dégage, $NH^4O,CO^2 + HCl = NH^3HCl$ ou $NH^4Cl + HO + CO^2$. Dans le second cas, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate de manganèse, $NH^4O,CO^2 + MnCl = NH^4Cl + MnO, CO^2$. La dissolution est évaporée, après filtration si l'on a employé le chlorure de manganèse, pour faire cristalliser le sel qui est très-impur, car il contient toujours plus ou moins d'huile empyreumatique et de goudron : on enlève les cristaux, que l'on chauffe sur la sole d'un four à réverbère, en ménageant la chaleur, qui doit être voisine du point où le sel se volatilise sans l'atteindre; cette chaleur suffit pour volatiliser ou décomposer la plus grande partie de l'huile et du goudron qui forment un résidu charbonné. On dissout de nouveau dans l'eau, et l'on fait bouillir avec du noir animal pour achever de le décolorer; puis on filtre, et évapore à sec si l'on veut le sublimer, ou l'on concentre pour faire cristalliser : de cette manière on a des cristaux incolores, mais c'est ordinairement à l'état sublimé que le com-

Digitized by Google

merce le fournit. Pour l'obtenir sous cet état en Égypte, on chauffe dans des ballons de verre la suie provenant de la combustion de mottes fabriquées avec la fiente des chameaux. Cette suie contient une grande proportion de ce sel. Lorsque tout est sublimé, on casse le ballon pour retirer la calotte hémisphérique qui s'est condensée à la partie supérieure du ballon. Ce sel est toujours coloré un peu en brun par des huiles empyreumatiques qui s'y trouvent en petite quantité.

Dans les fabriques de France, on introduit dans des ballons ou plutôt des bouteilles de terre (*fig.* 224) le chlorhydrate d'ammoniaque desséché, on place ces vases dans un fourneau de galère. La partie inférieure est assez fortement chauffée pour que le sel se volatilise facilement, et la partie supérieure assez froide pour que les vapeurs puissent s'y condenser; on doit de temps en temps passer une tige de fer dans le col, pour éviter qu'il ne vienne à se boucher, pendant le commencement surtout, époque à laquelle, la quantité de vapeurs formées étant très-abondante, leur tension pourrait faire éclater les vases; mais à la fin cet accident n'est pas à craindre, parce qu'il n'y a plus que peu de vapeurs produites : elles viennent alors se condenser à la naissance du col; on obtient ainsi, en brisant le vase, un pain qui forme une calotte blanc-grisâtre clair, d'un aspect corné. Ces pains, beaucoup plus beaux que ceux qui provenaient de l'Égypte, furent refusés d'abord par le commerce, parce qu'ils n'étaient pas enfumés, et qu'on supposait d'après cela qu'ils ne pouvaient être bons; on ne parvint à les faire accepter qu'en les frottant de suie; alors on les trouva parfaits : il fallut un certain temps pour habituer les industriels à l'avoir propre et pur.


(Fig. 224).

On obtient aussi le sel ammoniac en chauffant dans ces vases un mélange de sulfate d'ammoniaque peu volatil et de chlorure de sodium qui ne l'est pas, si ce n'est à une forte température rouge : sous l'influence de la chaleur, il y a double décomposition; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de soude : $NH^4O, SO^3 + NaCl = NH^4Cl + NaO, SO^3$.

Cette double décomposition se fait aussi par voie humide, le sulfate de soude cristallisant plus facilement pendant la concentration, on l'enlève à mesure qu'il cristallise; mais le chlorhydrate d'ammoniaque qui cristallise à la fin contient toujours un peu de sulfate de soude, dont la sublimation le sépare ensuite.

Digitized by Google

La distillation des os n'est pas la seule source des sels ammoniacaux. Les produits de la distillation de la houille, comme nous l'avons dit en parlant du gaz d'éclairage, contiennent une grande quantité de carbonate, sulfhydrate, etc., d'ammoniaque; en épurant le gaz par du chlorure de manganèse, ou en le faisant passer dans des laveurs contenant de l'acide chlorhydrique, on obtient de même du chlorhydrate d'ammoniaque, qui doit être purifié également par la calcination avant d'être sublimé dans les ballons.

Les urines putréfiées contiennent aussi une grande quantité de carbonate d'ammoniaque : en les chauffant avec de la chaux dans un appareil distillatoire, on en dégage l'ammoniaque que l'on fait arriver dans des vases contenant de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de manganèse, et l'on procède ensuite comme pour les autres cas. L'ammoniaque des urines n'est cependant pas entièrement de l'ammoniaque ordinaire, il s'y trouve aussi de l'éthyle ammonique, etc., ayant une odeur particulière qui rappelle en même temps et l'ammoniaque ordinaire et le homard ou la marée.

Le sel ammoniac est employé dans les arts pour la préparation des chlorures d'étain, faciliter l'étamage du cuivre, préparer le chlorure double de platine et d'ammonium au moyen duquel on obtient le platine en éponge.

Dans les laboratoires, lorsqu'on veut préparer l'amalgame d'ammonium, on creuse un morceau cylindrique de sel ammoniac, on le dispose sur une plaque métallique (*fig.* 225) à laquelle on attache le pôle négatif d'une pile; on fait poser le pôle positif près d'un globule de mercure placé au fond de la cavité pratiquée dans le sel ammoniac qui a dû être humecté au dehors et en dedans; le fil doit toucher le sel et non le mercure. On voit immédiatement le globule de mercure augmenter considérablement de volume, devenir de plus en plus épais et acquérir la consistance du beurre. Lorsqu'on cesse l'opération, si l'on humecte le produit avec un peu d'eau, il se produit de l'ammoniaque, et il y a dégagement d'hydrogène comme avec l'amalgame de potassium $NH^4,Hg = Hg + NH^3 + H$, et le mercure redevient liquide.

Fig. 225.

La médecine en fait usage pour le traitement de l'hydropisie et des maladies scrofuleuses, depuis quelques centigrammes jusqu'à 2 grammes. On s'en sert aussi pour des gargarismes : on en met 1 gramme dans 100 gr. d'eau. On l'emploie aussi comme fébrifuge, d'après le docteur Arac, à la dose de 8 grammes pour 100 d'eau, en

Digitized by Google

faisant prendre après chaque dose une tasse de café. On s'en est aussi servi comme collyre, à très-petite dose.

CHLORATE D'AMMONIAQUE, NH^4O,ClO^5, ou NH^3,HO,ClO^5 = 101,5 ou 1207,2.

Le chlorate d'ammoniaque cristallise en lames, comme le chlorate de potasse, ou en aiguilles; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le chlorate de potasse, il est même soluble dans l'alcool. Les cristaux de chlorate d'ammoniaque se décomposent spontanément. Au bout de quelques jours ils ont jauni; le flacon est plein d'un gaz irritant les yeux et les narines, suivant M. Wonfor, et produisant une forte détonation. On pense que la détonation, qui est toujours très-violente, est due à ce qu'il se produit du chlorure de nitrogène. La chaleur le décompose très-facilement. Il ne faut jamais opérer que sur quelques centigrammes et en ménageant beaucoup la chaleur, afin d'éviter l'explosion; il se dégage de l'oxygène, du nitrogène, du chlore, de l'eau et de l'acide nitreux.

Pour le préparer, on traite la dissolution de chlorate de potasse chaude par le silico-fluorhydrate d'ammoniaque ou par du bitartrate d'ammoniaque.

PERCHLORATE D'AMMONIAQUE, NH^4O,ClO^7 ou NH^3HO,ClO = 117,5 ou 1468,2.

Le perchlorate d'ammoniaque cristallise en prismes droits, terminés par un biseau, et transparents : ce sel est très-soluble dans l'eau pure, mais très-peu si elle contient de l'acide perchlorique : il est soluble dans l'alcool; on le prépare directement.

Le chlorite et l'hypochlorite d'ammoniaque sont peu stables; on les obtient directement; on ne peut les faire cristalliser; ils se décomposent dès que l'on veut concentrer les liqueurs; ils agissent d'ailleurs comme ces genres de sels : ils sont décolorants, mais sans usage.

BROMURE D'AMMONIUM ou BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE, NH^4Br ou NH^3,HBr = 96,3 ou 1203,3.

Le bromhydrate d'ammoniaque cristallise en prismes droits à bases carrées; ces prismes sont neutres, mais, exposés à l'air, ils jaunissent et

Digitized by Google

deviennent acides. Ce sel se volatilise par la chaleur, sans éprouver de décomposition. On le prépare en ajoutant du brome à une dissolution d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle en soit saturée; la réaction est assez vive : la température s'élève, il y a dégagement de nitrogène, pour qu'il puisse se produire de l'ammonium dans l'hypothèse de l'ammonium, ou de l'acide bromhydrique dans celle des sels d'ammoniaque : $4\ NH^3$ ou $N^4H^{12} + 3\ Br = N^3,H^{12},Br^3$ ou $3\ (NH^4,Br)$ ou $3\ (NH^3,HBr) + N$.

BROMATE D'AMMONIAQUE, NH^4O,BrO^5, ou NH^3,HO,BrO^5 = 144,3 ou 1,803,3.

Ce sel ne donne que des cristaux microscopiques, grenus, incolores, d'une saveur fraîche; la chaleur le fait détoner fortement; il produit le même effet spontanément et plus facilement que le chlorate; il est très-soluble dans l'eau, à chaud surtout. On l'obtient en traitant les bromates de baryte ou de chaux par le carbonate d'ammoniaque.

IODURE D'AMMONIUM ou IODHYDRATE D'AMMONIAQUE, = 145,3 ou 1811.

Ce sel est très-soluble dans l'eau; hygrométrique, il cristallise difficilement en cubes; il est volatil sans décomposition quand on le chauffe à l'abri du contact de l'air, mais à l'air il se décompose : il se dégage de l'ammoniaque, et le sel prend une couleur brune en se changeant en biiodure, NH^4,I^2. Cet effet se produit aussi, mais lentement, sur la dissolution de ce sel qui se colore de plus en plus. On obtient l'iodure directement. Le biiodure une fois formé, quand il est solide, perd la moitié de l'iode qu'il contient, se décolore, et redevient monoiodure par son exposition à l'air.

IODATE D'AMMONIAQUE, NH^4O,IO^5 ou NH^3,HO,IO^5 = 193,3 ou 2411.

L'iodate d'ammoniaque est très-peu soluble dans l'eau à froid; 100 parties d'eau en dissolvent 2,59 à + 15°, 14,49 à + 100°. On ne l'obtient qu'en poudre cristalline, par le refroidissement d'une dissolution saturée bouillante; mais, si la dissolution n'a été faite qu'à

Digitized by Google

une température de + 30 à + 40 degrés, on obtient, par l'évaporation spontanée, de petits cristaux dans lesquels on reconnaît facilement la forme cubique. Il est plus stable que les chlorate et bromate d'ammoniaque; il ne se décompose pas spontanément; à + 150° il se décompose en produisant de l'oxygène, du nitrogène, de l'iode et de l'eau. On le prépare en traitant l'ammoniaque par le chlorure d'iode ou par l'acide iodique. Par le chlorure d'iode il se fait du chlorhydrate et de l'iodate d'ammoniaque; en agissant à chaud, par le refroidissement de la dissolution, l'iodate se dépose, tandis que le chlorhydrate reste dans l'eau-mère.

FLUORURE D'AMMONIUM ou FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE, NH^4Fl ou NH^2, HFl, = 36 ou 464,8.

Le fluorure d'ammonium cristallise par sublimation en prismes déliés : quand il est sec, on peut le conserver sans altération; s'il est humide, quand on le sublime il se dégage de l'ammoniaque, et il se produit du fluorure acide ou fluorhydrate de fluorure d'ammonium, NH^4Fl,HFl. Il est soluble dans l'eau et un peu dans l'alcool. Il fond lorsqu'on le chauffe, puis il se sublime. Lorsqu'il est en dissolution dans l'eau, il se forme toujours du fluorhydrate de fluorure, qui attaque le verre et qui peut servir à le graver.

Berzélius le préparait en chauffant dans une cornue de platine un mélange de chlorure d'ammonium avec le quart de son poids de fluorure de sodium, les deux sels étant secs et en poudre fine; ou dans un creuset de platine dont le couvercle est creux et que l'on remplit d'eau que l'on renouvelle : on doit chauffer doucement le fond du creuset.

SULFURES D'AMMONIUM.

L'ammonium forme plusieurs sulfures, comme le potassium et le sodium, mono, bi, tri, quadri, quinti et septisulfure; tous ont une odeur fétide des plus désagréables : c'est le sulfure d'ammonium, qui se dégage souvent des fosses d'aisances, et qui répand l'odeur infecte qui se fait sentir surtout dans les temps humides.

Digitized by Google

MONOSULFURE D'AMMONIUM ou SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE, NH^4S ou $NH^3,HS = 34$ ou 425.

Ce sulfure d'ammonium peut se préparer par voie humide et par voie sèche; par ce dernier procédé on peut l'obtenir en cristaux incolores transparents. Il est très-odorant; son odeur rappelle celle de l'acide sulfhydrique, mais elle est beaucoup plus désagréable; il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on l'a obtenu par voie humide, il peut cristalliser dans le flacon qui a servi à le préparer. Il est, dans les deux modes de préparation, tout à fait incolore, si l'on s'est mis à l'abri du contact de l'air; mais, si ce gaz est en contact avec le sel produit, il se colore immédiatement, l'acide sulfhydrique absorbe l'oxygène pour produire de l'eau et du soufre; celui-ci se dissout dans le sulfure, qui perd en même temps de l'ammoniaque qui se forme. Le sel devient ainsi un polysulfure dans lequel la proportion de soufre est d'autant plus grande, et la coloration par suite d'autant plus forte, qu'il y a eu plus d'air à intervenir. Il faut purger d'air les appareils, si l'on veut avoir un produit incolore.

Pour le préparer par la voie humide, on monte un appareil de Woulf, comme pour l'acide sulfhydrique : cet appareil est composé d'un flacon à tubulures, dans lequel on dégage de l'acide sulfhydrique au moyen du sulfure de fer, de l'eau et de l'acide sulfurique. Le gaz passe dans un second flacon contenant seulement de l'eau pour le laver et le purifier, puis dans un troisième contenant la moitié d'un volume d'ammoniaque étendu d'eau dont on met l'autre moitié en réserve; le flacon dans lequel est l'ammoniaque doit être refroidi pour empêcher la volatilisation de l'ammoniaque : on fait passer lentement le gaz sulfhydrique jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, puis on ajoute l'autre moitié de l'ammoniaque; l'opération avait produit du sulfhydrate de sulfure d'ammonium $NH^3 + 2\,HS = NH^4S,HS$. En ajoutant l'autre partie d'ammoniaque on obtient $2\,(NH^4,S)$.

Lorsqu'on veut l'obtenir anhydre, on commence par faire passer un courant d'hydrogène dans tout l'appareil, afin de chasser complétement l'air; cet hydrogène se dégage d'un flacon à tubulure A

Digitized by Google

(*fig.* 226); il passe dans un autre B, pour être lavé, puis dans un tube C plein de chlorure de calcium pour être dessécher, enfin dans

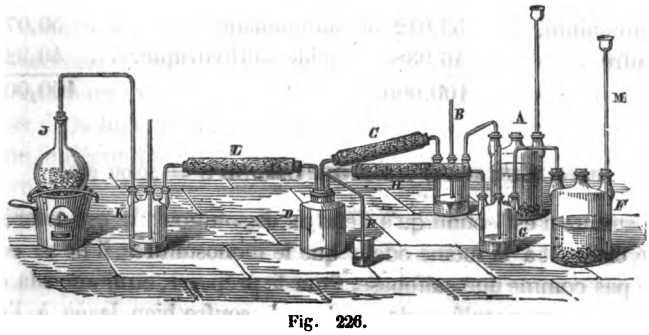


Fig. 226.

le flacon D, qui doit servir de récipient : il est nécessaire de refroidir fortement; un tube E, partant du bouchon de ce flacon, plonge de $\frac{1}{2}$ millimètre dans le mercure placé dans un godet et qui empêche l'air d'y pénétrer. On commence par faire passer l'hydrogène dans le flacon F de l'appareil à acide sulfhydrique par la tubulure du milieu, pour chasser l'air de tout ce qui en dépend : lorsque l'air en est parfaitement chassé, on retire le tube de l'appareil à hydrogène; on replace le bouchon à cette tubulure, et l'on chauffe alors le ballon J, pour commencer le dégagement d'ammoniaque qui expulse l'air de son appareil en traversant le flacon laveur K, et le tube desséchant L, de même que l'hydrogène a purgé le flacon laveur G et le tube desséchant H de l'acide sulfhydrique.

Lorsque l'ammoniaque n'entraîne plus d'air, on adapte son appareil au flacon D, et l'on commence à dégager l'acide sulfhydrique en versant, par le tube M, de l'acide dans l'eau qui recouvre le sulfure de fer; il faut que le dégagement soit très-lent, car on doit toujours avoir un excès d'ammoniaque dans le flacon D, et cependant il faut aussi que le gaz ammoniac n'arrive que bulle à bulle et lentement, parce que sans cela, en sortant par le tube E, il entraînerait en dehors du récipient une quantité considérable de sulfhydrate d'ammoniaque qui n'aurait pas le temps de se condenser. On voit alors le flacon D se tapisser peu à peu de cristaux incolores, transparents, qui sont le sulfhydrate d'ammoniaque anhydre. C'est une des sulfobases les plus énergiques; il se combine avec les sulfacides, comme les sulfures de carbone, d'arsenic, d'antimoine, d'or, de platine, etc., pour produire des sulfosels.

Le monosulfure d'ammonium est un réactif très-employé dans

Digitized by Google

les laboratoires pour les analyses qualitatives et quantitatives. Il est composé de :

Ammonium. . .	53,012	ou ammoniaque.	50,075
Soufre.	46,988	acide sulfhydrique. . .	49,925
	100,000		100,000

BISULFURE D'AMMONIUM, $NH^4S^2 = 50$ ou 625.

Ce sulfure n'est connu qu'à l'état de dissolution ; il est coloré en jaune clair ; il a la même odeur que le monosulfure ; il ne se comporte pas comme une sulfobase. Pour le préparer, on ajoute à la dissolution du monosulfure de la fleur de soufre bien lavée à l'eau distillée : le flacon doit être bien rempli, puis bouché : on laisse digérer tant qu'il se dissout de soufre. Il ne sert que dans les laboratoires comme réactif. Il est composé de :

Ammonium.	36,065
Soufre.	63,935
	100,000

QUINTISULFURE D'AMMONIUM, $NH^4S^5 = 98$ ou 1225.

Le quintisulfure d'ammonium est volatil, et cristallise en prismes parfaitement nets à base carrée ; et terminés par un pointement ; ils sont colorés en rouge orangé ; ils s'altèrent promptement à l'air, surtout quand il est humide : il se produit du sulfure d'ammonium, de l'hyposulfite d'ammoniaque et du soufre. L'eau le dissout, mais le décompose aussi : 3 équivalents de soufre se déposent, il reste du bisulfure en dissolution. Le soufre qui se dépose est du soufre mou. L'alcool dissout le quintisulfure sans le décomposer immédiatement ; mais on voit bientôt des cristaux de soufre se former ; et il reste, de même qu'avec l'eau, du bisulfure.

On obtient facilement ce quintisulfure en distillant un mélange intime de quintisulfure de potassium et de chlorure d'ammonium :

$$KS^5 + NH^4,Cl = KCl + NH^4,S^5.$$

Il est sans usages, si ce n'est comme agent de sulfuration ; il est composé de :

Ammonium.	18,4
Soufre.	81,6
	100,0

Digitized by Google

SEPTISULFURE D'AMMONIUM, NH^4,S^7 = 112 ou 1625.

Ce sulfure est coloré en rouge rubis, sous forme de petits cristaux indéterminés. Il est assez stable; on peut le conserver facilement dans un flacon, pourvu qu'il en soit rempli, parfaitement bouché et à l'abri de la lumière. Il est insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique ne le décompose que lentement. M. Fritzsche l'a obtenu en laissant refroidir sous une cloche de verre une dissolution chaude de quintisulfure; il se volatilise du sulfure d'ammonium, une autre partie reste en dissolution, et le septisulfure se dépose au fond de la dissolution.

Ces cristaux se forment aussi par la décomposition spontanée des cristaux de quintisulfure. Il n'a pas d'analogue dans les sulfures de potassium, etc. Il est composé de :

Ammonium.	13,88
Soufre.	86,12
	100,00

LIQUEUR FUMANTE DE BOYLE.

On connaît un autre sulfure d'ammonium dont la composition n'a pas été déterminée; c'est un liquide jaune foncé, qui répand d'abondantes fumées quand on le met au contact de l'air : ces fumées épaisses résultent de la décomposition de la vapeur qu'il répand, et que l'oxygène de l'air change en sels non volatils. Pour le préparer, on fait un mélange intime de 1 partie de soufre en fleur, de 2 de chaux vive et de 2 de chlorure d'ammonium parfaitement pulvérisés; on chauffe dans une cornue à laquelle on adapte un petit ballon tubulé préalablement séché et qu'il faut refroidir.

On connaît encore d'autres combinaisons de ce genre que l'on prépare en faisant passer dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge naissant, du gaz ammoniac et de la vapeur de soufre; il se dépose, dans les parties froides du tube et dans l'allonge que l'on y adapte, de gros cristaux jaunes qui sont un autre sulfure d'ammonium dont on n'a pas déterminé les proportions. Si l'on portait la température du tube au rouge vif, on obtiendrait un autre sulfure qui est incolore, qui semble être le monosulfure, mais qui cependant en diffère par une plus grande volatilité.

Digitized by Google

SULFATE D'OXYDE D'AMMONIUM ou D'AMMONIAQUE,

NH^4O,SO^3 ou NH^3,HO,SO^3 = 66 ou 825.

Le sulfate neutre d'ammoniaque cristallise de la même manière que le sulfate de potasse; il est décomposé par la chaleur; il se forme de l'eau, du nitrogène, du sulfite d'ammoniaque, qui se condense sur les parois froides du vase dans lequel on le chauffe, une petite quantité de sulfate se sublime cependant sans décomposition; sa saveur est salée, amère, désagréable. L'eau en dissout la moitié de son poids à la température ordinaire, et son poids à celle de l'ébullition; on ne peut obtenir une cristallisation régulière que par l'évaporation spontanée d'une dissolution saturée à froid. Le sulfate d'ammoniaque est insoluble dans l'alcool anhydre; mais il se dissout en petite quantité dans l'alcool dont la densité est 0,905.

On le prépare en grand au moyen des liquides provenant de la distillation des matières animales, principalement les os dans la fabrication du charbon animal, de ceux recueillis par la distillation de la houille pour le gaz d'éclairage et des urines putréfiées. Tous ces liquides contiennent du carbonate d'ammoniaque, ainsi que nous l'avons dit en parlant de la fabrication du sel ammoniac; on peut en obtenir le sulfate, soit en les traitant par l'acide sulfurique ou par le sulfate de fer, enfin en filtrant ces liquides à travers de la pierre à plâtre qui est du sulfate de chaux hydraté : ce sel n'est que peu soluble, le carbonate d'ammoniaque, en filtrant à travers, opère une double décomposition d'où il résulte du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque très-soluble qui filtre :

$$CaOSO^3 + NH^4O,CO^2 = CaO,CO^2 + NH^4O,SO^3.$$

Le sulfate ainsi obtenu entraîne avec lui l'huile empyreumatique, qu'on enlève pendant la concentration, cette huile venant à la surface d'autant plus facilement que la dissolution se concentre davantage. Quand la dissolution est assez concentrée, on la fait couler dans des cristallisoirs, ou, si l'on veut, on l'évapore à siccité; puis on chauffe sur la sole d'un four à réverbère à la température du rouge naissant; on chasse ou décompose ainsi les produits pyrogénés qui coloraient le sulfate d'ammoniaque; une très-petite portion du sel se décompose; il n'est plus mêlé qu'avec le charbon qui reste de la décomposition des matières organiques.

Lorsqu'on traite ces matières par le sulfate de fer, l'oxyde de fer entraîne la plus grande partie des produits pyrogénés, de sorte que

Digitized by Google

la purification est plus facile. Quand le sel a été calciné, on le dissout de nouveau dans 1 ½ fois son poids d'eau bouillante ; on filtre pour séparer le charbon, et l'on reçoit dans des cristallisoirs.

Quant aux urines putréfiées, on préfère en dégager l'ammoniaque en les chauffant avec de la chaux comme pour le sel ammoniac ; les vapeurs ammoniacales sont reçues dans des vases contenant de l'acide sulfurique à 50 ou 53 degrés au plus.

Dans les laboratoires, on le prépare en versant lentement de l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique auquel on a ajouté deux fois son volume d'eau, et non l'acide sulfurique dans l'ammoniaque, parce que, la température s'élevant beaucoup par la combinaison, il y aurait une grande partie de l'ammoniaque qui, n'étant pas neutralisée, se dégagerait.

Le sulfate d'ammoniaque est employé en grande quantité dans les arts pour la fabrication de l'alun ammoniacal ; il entre aussi dans la confection des engrais, parce que le sulfate d'ammoniaque fixe, au contact du carbonate de chaux, donne peu à peu du carbonate d'ammoniaque qui se volatilise en partie, et est absorbé en vapeurs par les feuilles, en dissolution par les racines, pour fournir du nitrogène aux plantes.

SULFATE ACIDE D'AMMONIAQUE.

On prépare un sulfate acide d'ammoniaque en ajoutant un excès d'acide sulfurique à la dissolution de sulfate neutre. En concentrant la liqueur, on obtient le sel en cristaux dont la composition semble anormale, car ils sont représentés par la formule suivante : $3(NH^4O,SO^3) + SO^3HO + HO$, c'est-à-dire 3 équivalents de base pour 4 d'acide. On n'est parvenu à produire ni un sesqui ni un bisulfate ; doit-on le considérer comme une combinaison saline analogue à celle des oxydes de la formule R^3O^4, ou comme un sel neutre dans lequel le quart de la base est remplacé par une quantité équivalente d'eau basique, ce qui donne au sel une réaction acide comme dans les phosphates à eau basique ? Quelle qu'en soit la constitution réelle, ce sel est très-soluble dans l'eau, et l'on ne peut obtenir des cristaux qu'en concentrant fortement la dissolution.

Lorsque le sulfate d'ammoniaque est sec, il peut condenser les vapeurs d'acide sulfurique anhydre en quantité qui n'a pas été déterminée : le produit que l'on obtient de cette manière est en masse compacte ; si la combinaison est stable, on arriverait à con-

Digitized by Google

naître sa composition par l'augmentation de poids, en ayant soin de mettre le produit sous le récipient de la machine pneumatique, en posant le vase qui le contiendrait au-dessus d'une capsule contenant de la chaux en poudre qui pourrait absorber l'excès des vapeurs d'acide sulfurique.

SULFAMIDE, NH^3,SO^3 = 57 ou 710.

Le gaz ammoniac anhydre peut se combiner avec l'acide sulfurique anhydre; mais le produit, qui a été nommé sulfamide, n'a aucune des propriétés du sulfate d'ammoniaque. La combinaison des deux corps s'opère énergiquement ; le composé est pulvérulent, soluble dans l'eau, il peut être neutre, ou avoir un excès d'acide correspondant exactement au sulfate acide d'ammoniaque, et est représenté par la formule $3\,NH^3,4SO^3$, et souvent on obtient un mélange des deux.

Pour cela, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un flacon absolument sec et entouré d'un mélange réfrigérant ; ces vapeurs s'y condensent en tapissant les parois de flocons neigeux. Lorsque la quantité d'acide condensé a tapissé toutes les parois d'une couche mince, on cesse de faire arriver les vapeurs acides, et l'on fait passer lentement le gaz ammoniac préalablement séché sur la chaux. Il faut entretenir le mélange réfrigérant, parce que la température s'élève pendant la combinaison qui s'opère rapidement, au commencement de l'opération, jusqu'à ce que l'on ait obtenu le produit acide ; une fois arrivé à ce terme, l'absorption de l'ammoniaque ne se fait plus qu'avec une extrême lenteur et beaucoup de difficulté. Pour faciliter l'action, on détache, au moyen d'un fil de platine recourbé et aplati à son extrémité, la couche déposée sur les parois, et l'on recommence à faire passer le gaz ammoniac très-lentement ; si l'on veut parvenir à convertir le tout en combinaison sans excès d'acide, il faut faire passer le flacon sous une cloche pleine de gaz ammoniac sec sur le mercure : il faut pour cela fermer l'ouverture du flacon au moyen d'un fort papier bien desséché ; on maintient l'appareil jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption, ce qui demande plusieurs jours. Le produit que l'on obtient de cette manière est pulvérulent et semble, au microscope, composé de granules sphéroïdales. Il est soluble dans l'eau, et se transforme assez promptement en sulfate d'ammoniaque. Si l'on

Digitized by Google

chauffe la dissolution à une température supérieure à + 50°, la transformation s'opère très-rapidement, ce qu'il est facile de reconnaître à la manière dont elle se comporte avec le chlorure de barium, qui produit alors un précipité de sulfate de baryte, ce que ne fait pas la dissolution de sulfamide; ce résultat montre que, dans ce dernier corps, l'acide sulfurique a changé de nature ou de propriétés.

En arrêtant l'opération au moment où l'absorption de l'ammoniaque cesse de se faire rapidement, on obtient la combinaison $3\,NH^3$, $4\,SO^3$, qui par la fusion, dans un courant de gaz ammoniac, est pur de la combinaison neutre; après le refroidissement, le produit se prend en masse cristalline; pour le fondre, on fait passer un courant de gaz ammoniac, parce que sans cela il y aurait contact de l'air et décomposition de ce corps, il se dégagerait du nitrogène et du sulfite d'ammoniaque, le sulfate d'ammoniaque acide restant, se volatiliserait. Lorsqu'il est pur, il rougit le papier de tournesol, il est soluble dans l'eau, la dissolution n'est pas précipitée par le chlorure de barium rendu acide; mais, si l'on fait bouillir la dissolution à laquelle on a ajouté ce chlorure, on ne tarde pas à voir du sulfate de baryte se précipiter, cette température déterminant, comme dans le composé neutre, la formation du sulfate d'ammoniaque. L'alcool ne le dissout pas, et le précipite, au contraire, de sa dissolution aqueuse : on ne sait pas cependant si le corps précipité a la même composition. L'acide sulfurique monohydraté le dissout à froid sans décomposition : mais, si l'on chauffe, il y a un fort dégagement d'acide sulfureux. On pourrait tirer de cette réaction une conclusion possible, sinon certaine ; c'est que dans ce produit qui ne précipite pas la dissolution acide de chlorure de barium, ce n'est pas de l'acide sulfurique qui existe, mais réellement de l'acide sulfureux : on peut donc assigner hypothétiquement à ce composé deux formules différentes de celle qui a été donnée, NH^3SO^3. Si c'est de l'acide sulfureux qui s'est produit dans la combinaison, un des équivalents d'oxygène de SO^3 a dû se porter sur NH^3, puisqu'il ne s'en est pas dégagé, et donner NH^3O; mais comment ces trois corps simples sont-ils groupés? est-ce de l'ammonium $N\,\frac{H^3}{H}$ dans lequel 1 équivalent d'oxygène est substitué à 1 équivalent d'hydrogène et que l'on pourrait écrire $N\,\frac{H^3}{O}$ ou bien de l'amidogène et 1 équivalent d'eau, $NH^2 + HO$?

Digitized by Google

COMBINAISON DE LA SULFAMIDE NEUTRE AVEC LE SULFATE D'AMMONIAQUE, $(NH^3,SO^3),NH^4O,(SO^3)$.

M. H. Rose, en traitant par l'eau la sulfamide neutre cristallisée, a obtenu par une évaporation lente des cristaux de sulfate d'ammoniaque simple, dont l'eau-mère, évaporée ensuite dans le vide sec, se prend en masse cristalline, déliquescente, qui est la combinaison des deux corps. La réaction peut être considérée comme se passant entre 3 équivalents de sulfamide et 2 d'eau, et l'on a $3(NH^3, SO^3) + 2\,HO = NH^4O,SO^3$ qui cristallise d'abord $+ (NH^3,SO^3)$, $(NH^4O,SO^3.)$

Le sulfate d'ammoniaque se combine à équivalents égaux avec les sulfates de soude et de lithine (NaO,SO^3), (NH^4O,SO^3), $4\,HO$, qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux, et (LiO,SO^3), (NH^4OSO^3), qui est extrêmement soluble et cristallise en tables.

SULFITE D'AMMONIAQUE NEUTRE, NH^4O,SO^2 ou $NH^3,HO,SO^2 = 5860$ ou 725.

Le sulfite neutre d'ammoniaque cristallise en prismes à six pans terminés par un pointement à six faces; il a une saveur salée, âcre, sulfureuse; il est très-soluble dans l'eau, qui, à la température ordinaire, en dissout son poids; il est beaucoup plus soluble à chaud. Les cristaux contiennent 1 équivalent ou $13\frac{1}{2}$ pour cent d'eau; il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse. La chaleur le décompose; la moitié de l'ammoniaque se dégage; il se forme ensuite, en élevant la température, un sublimé qui est du bisulfite anhydre. Le sulfite neutre se transforme en sulfate par le contact de l'air : ce sulfite a une réaction alcaline; et, quand il est changé en sulfate, il est neutre aux réactifs colorés.

On le prépare en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans de l'ammoniaque liquide; on se sert d'un appareil de Woulf. Le flacon dans lequel on opère la combinaison doit être refroidi par un mélange de glace et de sel, autrement une grande partie de l'ammoniaque se dégagerait, par suite de l'élévation de température produite par la combinaison. On fait passer le gaz presque jusqu'à saturation. Le sel finit par cristalliser : mais, quand l'opération est terminée, en chauffant légèrement le flacon, les cristaux se dissolvent, et l'on verse la liqueur du flacon dans une capsule que l'on refroidit

Digitized by Google

pour faire cristalliser de nouveau, ce sel n'est employé que dans les laboratoires. Les cristaux sont composés de :

Oxyde d'ammonium.	39,1
Eau.	13,4
Acide sulfureux.	47,5
	100,0

Le sulfite d'ammoniaque est souvent employé comme agent désoxydant par la voie humide.

BISULFITE D'AMMONIAQUE, $NH^4O,2\,SO^2$ ou $NH^3,HO,2\,SO^2$ = 90 ou 1125.

Lorsque, dans la préparation du sulfite, on fait arriver du gaz sulfureux jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, on obtient le bisulfite, que l'on ne peut faire cristalliser qu'en évaporant la liqueur à une très-douce chaleur; autrement on ferait dégager une partie de l'acide sulfureux; les cristaux sont anhydres. Ce sel est très-soluble dans l'eau; il est soluble aussi dans l'alcool; il n'a pas de réaction acide sur la teinture bleue ni de réaction alcaline sur la teinture rougie de tournesol; il est donc neutre en apparence : mais, si on le laisse exposé au contact de l'air, il se transforme plus rapidement que le sel précédent en sulfate, et il rougit alors fortement la teinture bleue. Le bisulfite ne sert que comme réactif; il est composé de :

Oxyde d'ammonium, ou	
Ammoniaque hydratée. . . .	29,35
Acide sulfureux.	70,65
	100,00

SULFIMIDE, NH^3,SO^2 = 49 ou 612,5.

Cette combinaison, analogue à la sulfamide, cristallise en aiguilles formant des étoiles d'un jaune rougeâtre, solubles dans l'eau, qui est alors colorée en jaune : ces cristaux exposés à l'air se décolorent, puis attirent l'humidité et se liquéfient. La dissolution aqueuse s'altère au bout de peu de temps, et il se forme un mélange de 2 équivalents de sulfate et de 1 d'hyposulfite; il reste 1 équivalent d'ammoniaque en excès. $4\,NH^3,SO^2 + nHO = 2\,NH^4O,SO^3 + NH^4O$.

Digitized by Google

$S^2O^2 + NH^3 + n\text{-}3\,HO$. Au contact de l'air sec, les cristaux se changent en hyposulfate.

On obtient ce composé en mêlant dans une éprouvette parfaitement sèche, sur le mercure, 1 volume de gaz acide sulfureux et 2 de gaz ammoniac, tous deux absolument secs : si l'on met un excès de l'un des deux, il reste libre. L'éprouvette est immédiatement tapissée d'une masse jaune rougeâtre, molle, qui, abandonnée à elle-même, se transforme graduellement en aiguilles jaune-rougeâtre.

Lorsqu'on met des volumes égaux de gaz sulfureux et ammoniac, on obtient un produit différent, représenté par $NH^3, 2\,SO^2$ qui est solide, mais n'a pas été étudié.

HYPOSULFATE D'AMMONIAQUE, NH^4O,S^2O^5 ou NH^3,HO,S^2O^5 = 98 ou 1225.

L'hyposulfate ou dithionate d'ammoniaque cristallise en prismes qui contiennent 1 équivalent ou 8,38 pour 100 d'eau; il est inaltérable à l'air; 100 parties d'eau dissolvent 126 $\frac{1}{3}$ parties de ce sel à + 16°. On le prépare en traitant la dissolution d'hyposulfate de baryte par le sulfate d'ammoniaque dissous. On filtre pour séparer le sulfate de baryte insoluble, et l'on évapore la dissolution sous le récipient de la machine pneumatique, pour éviter la décomposition du sel, qui s'opérerait facilement par la chaleur.

HYPOSULFITE D'AMMONIAQUE, NH^4O,S^2O^2 ou NH^3,HO,S^2O^2 = 74 ou 925.

Ce sel, qui est le dithionite d'ammoniaque de Berzélius, peut cristalliser en aiguilles et en écailles rhomboïdales. Ces cristaux contiennent $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau ou 3,88 pour 100 d'eau. Ils sont déliquescents. Ce sel est décomposé par la chaleur en ammoniaque, eau et soufre qui se dégagent et distillent ; il reste une matière saline qui se sublime et qui est un mélange de sulfate, sulfite et hyposulfite qui a échappé à la décomposition. Pour le préparer, on décompose l'hyposulfite de chaux par le carbonate d'ammoniaque, tous deux en dissolution ; on sépare le carbonate de chaux en filtrant, et l'on évapore pour faire cristalliser.

Digitized by Google

SÉLÉNITES D'AMMONIAQUE.

On ne connaît pas de séléniate d'ammoniaque. Cette base, qui exerce quelquefois une action réductrice, transforme l'acide sélénique en acide sélénieux, quand on veut opérer la combinaison. On connaît trois combinaisons de l'acide sélénieux avec l'ammoniaque : 1° un sélénite neutre NH^4O,SeO^2, qui est susceptible de cristalliser, les cristaux sont hygrométriques. On obtient cette combinaison en traitant l'acide sélénieux par un excès d'ammoniaque. 2° Un bisélénite NH^4O, $2\,SeO^2$, qui se forme naturellement en abandonnant à l'air une dissolution du sel neutre; la moitié de l'ammoniaque se dégage en même temps que la dissolution se concentre et laisse une masse cristalline, qui est inaltérable à l'air : c'est la combinaison la plus stable. 3° Enfin en quadrisélénite $NH^4O,4\,SeO^2$, que l'on obtient en évaporant la dissolution de bisélénite à laquelle on ajoute une quantité convenable d'acide sélénieux. Ce sel ne cristallise pas, et se prend seulement en masse amorphe par l'évaporation. Ces trois sels sont sans importance.

TELLURATES.

L'acide tellurique, beaucoup plus stable que l'acide sélénique, forme trois combinaisons avec l'ammoniaque : 1° un tellurate neutre NH^4O,TeO^3, qui est incristallisable et s'obtient directement; 2° un bitellurate $NH^4O,2\,TeO^3$, qui est incristallisable, peu soluble et s'obtient par double décomposition par le bitellurate de potasse en dissolution concentrée et le chlorhydrate d'ammoniaque; 3° un quadritellurate, $NH^4O,4\,TeO^3$, qui s'obtient de même par double décomposition, au moyen du quadritellurate de soude : ce dernier sel est encore moins soluble que le bitellurate, on peut le laver sur un filtre pour le purifier : il est très-facilement fusible.

TELLURITES D'AMMONIAQUE.

L'acide tellureux ne forme que deux combinaisons avec l'ammoniaque : on ne peut les concentrer sans qu'elles se décomposent. L'acide tellureux finit cependant par cristalliser, l'ammoniaque se dégage presque en entier; on ne l'obtient qu'en dissolvant l'acide tellureux dans l'ammoniaque. Quand on dissout à chaud de l'acide tellureux dans du carbonate d'ammoniaque et que l'on ajoute un peu de sel ammoniac dans la dissolution chaude, on obtient un pré-

Digitized by Google

cipité grenu, pesant, qui est le quadritellurite : quand il est sec, si on le chauffe, l'ammoniaque se dégage avec de l'eau.

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

L'ammoniaque produit trois combinaisons avec l'acide carbonique : un carbonate neutre NH^4O,CO^2, un sesquicarbonate $2(NH^4O)$, $3CO^2$, un bicarbonate $NH^4O,2CO^2$. Quand on mêle dans une éprouvette sur le mercure des gaz ammoniac et acide carbonique secs, si l'on met un excès de gaz ammoniac, les deux gaz se combinent dans la proportion de 2 volumes de gaz ammoniac et de 1 d'acide carbonique, ce qui correspond à 1 équivalent de l'un et de l'autre, puisque celui du gaz ammoniac est représenté par 4 volumes et celui de l'acide carbonique par 2. La formule du composé solide qui se forme est donc réellement NH^3,CO^2. Il est probable que c'est un corps analogue à ceux que nous avons désignés par les noms de sulfamide et sulfimide ; mais jusqu'ici ce fait n'a pu être constaté, parce que, dès qu'on le traite par l'eau, il se combine avec l'un de ses équivalents pour constituer le carbonate.

CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE, NH^4O,CO^2 ou NH^3, HO,CO^2 = 48 ou 600.

Le carbonate neutre d'ammoniaque ne peut être obtenu solide : on ne le connaît qu'en dissolution, parce que, si l'on évapore la liqueur, il perd d'abord une partie de son ammoniaque et se change en sesquicarbonate ; si l'on évapore à siccité, il se dégage de l'eau, et le résidu est un mélange du carbonate d'ammoniaque NH^4O,CO^2 avec le corps NH^3,CO^2, qui est déliquescent et redevient entièrement carbonate au moyen de l'eau absorbée. On ne peut l'obtenir qu'en transformant la moitié d'une dissolution d'ammoniaque étendue en bicarbonate, puis en ajoutant la moitié mise en réserve ; il n'est employé que comme réactif. Il est composé de :

Ammoniaque.	35,42
Eau.	18,75
Acide carbonique.	45,83
	100,00

Digitized by Google

BICARBONATE D'AMMONIAQUE, $NH^4O,HO,2\,CO^2$ ou $NH^3,2\,HO,2\,CO^2 = 79$ ou 987,5.

Le bicarbonate d'ammoniaque produit des cristaux de la même forme que ceux du carbonate de potasse, qui contiennent 1 équivalent d'eau de combinaison et non de cristallisation : on peut le considérer comme de l'eau basique dont la proportion est de 11,4 pour 100 du sel. Il est inodore; sa saveur est piquante; la chaleur le décompose : il perd 1 équivalent d'eau et le quart de l'acide carbonique, et se transforme en sesquicarbonate qui se sublime; il se volatilise spontanément sans décomposition; quand il est renfermé dans un flacon bien bouché, les vapeurs produites forment des cristaux à la partie supérieure du vase, comme cela arrive pour le camphre. 100 parties d'eau en dissolvent 16,66 à la température de + 10°. Il serait certainement plus soluble à chaud, mais on ne pourrait obtenir ainsi une dissolution plus concentrée qu'en chauffant sous pression dans une atmosphère d'acide carbonique; car, à l'air libre, la dissolution perd de l'acide carbonique dès la température de + 36°. En faisant bouillir pendant un certain temps, le sel finit par être transformé en sesquicarbonate; si l'on continue l'ébullition, il ne reste que le carbonate neutre. Le bi et le sesquicarbonate d'ammoniaque s'unissent en diverses proportions; souvent ces combinaisons variables se produisent pendant la dissolution à chaud, et cristallisent par le refroidissement.

On peut préparer ce sel par divers moyens. Le carbonate ordinaire du commerce, qui est le sesquicarbonate, peut être représenté par 1 équivalent de bicarbonate plus 1 de carbonate neutre; si on l'expose à l'air après l'avoir mis en poudre, il perd peu à peu le tiers de son ammoniaque, et du bicarbonate reste. Si l'on fait une dissolution concentrée de ce sel, et qu'on y ajoute de l'alcool, le bicarbonate se dépose, et le carbonate neutre reste dissous. On peut aussi le préparer en saturant l'ammoniaque d'acide carbonique, dans un appareil de Woulf. Ce sel est employé comme réactif; il est composé de :

Ammoniaque.	21,52
Eau.	22,78
Acide carbonique.	55,70
	100,00

Digitized by Google

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE, $2\,NH^4O,3CO^2$ ou $2(NH^3,HO)\,3\,CO^2 = 118$ ou 1475.

Cette combinaison est la seule que l'on cherche à obtenir dans l'industrie. On peut, ainsi que nous l'avons dit plus haut, le considérer comme le résultat de la combinaison de 1 équivalent de bicarbonate avec 1 de carbonate neutre, quand il vient d'être fabriqué; mais, au bout d'un certain temps d'exposition à l'air, la proportion de bicarbonate augmente. C'est en grande partie ce carbonate qui se produit par la distillation des matières animales; mais il serait tout à fait impossible de l'obtenir par ces produits, les huiles empyreumatiques se volatiliseraient en même temps que lui et le souilleraient toujours.

C'est souvent en chauffant un mélange à équivalents égaux de chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium et de carbonate de chaux (craie) par l'action de la chaleur qu'on l'obtient, il se forme du chlorure de calcium fixe et des carbonates d'ammoniaque volatil : $NH^4Cl + CaO,CO^2 = CaCl + NH^4O,CO^2$; mais, sous l'influence de la chaleur, le carbonate neutre qui se forme perd une partie de son ammoniaque, et c'est du sesquicarbonate que l'on recueille. Pour éviter autant que possible cette perte, on fait arriver avec pression, dans les appareils de condensation, de l'acide carbonique qui vient s'ajouter à celui du carbonate neutre pour constituer le sesquicarbonate. L'acide carbonique en excès dans un des vases passe dans le suivant, et ainsi de suite; la perte d'acide carbonique, en tout cas, ne serait pas à comparer à celle de l'ammoniaque. M. Laming, dans son usine, produit son acide carbonique en décomposant du carbonate de chaux dans un cylindre de tôle; le tuyau par lequel l'acide doit se dégager est mis en communication avec une pompe aspirante et foulante qui enlève l'acide carbonique du cylindre à mesure qu'il se dégage, et le refoule dans les condensateurs. La cuisson de la chaux s'opère ainsi avec la même facilité qu'à fourneau ouvert, parce que l'acide carbonique, étant continuellement soustrait, n'exerce plus de pression dans la cornue. Ce sel forme dans les récipients une croûte épaisse, blanche, composée de cristaux entrecroisés qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Lorsqu'on veut le sublimer, il est nécessaire de ménager beaucoup la chaleur; car il paraît que, si l'on élève trop la température, les deux gaz se séparent et ne se combinent qu'incomplétement, quoique en présence l'un de l'autre.

Digitized by Google

Le sesquicarbonate est très-soluble, plus à chaud qu'à froid; 100 parties d'eau en dissolvent 25 à + 13°
30 à + 17°
37 à + 32°
40 à + 41°
50 à + 49°

Quand on chauffe plus fortement, de l'acide carbonique commence à se dégager, si l'on n'augmente pas la pression.

M. H. Rose a publié un très-beau travail sur les changements qui s'opèrent par la chaleur sur le carbonate d'ammoniaque; d'où il résulte des combinaisons des deux carbonates dans les proportions suivantes : 1° $3\ NH^4O, CO^2 + NH^4O, 2\ CO^2$; 2° le même plus HO; 3° le même plus 3 HO; 4° un composé représenté par $NH^4O, CO^2 + 3\ (NH^4O, 2\ CO^2) + 8\ HO$ et l'inverse, $3\ (NH^4O,CO^2) + NH^4O, 2CO^2 + 8\ HO$; 5° enfin un dans lequel on trouve une formule qui représente du tricarbonate d'ammoniaque. Sa formule est $NH^4O, 3\ CO^2 + 3\ NH^4O, 2\ CO^2 + 6\ HO$, et qui cristallise, quand on concentre sous la machine pneumatique au moyen de l'acide sulfurique, une dissolution de bicarbonate d'ammoniaque : c'est le seul cas dans lequel on trouve le tricarbonate d'ammoniaque, qui est si peu stable que, quoique renfermé dans un flacon plein d'une atmosphère d'acide carbonique, il se décompose.

Il résulte en outre de ce travail que le carbonate d'ammoniaque NH^3O,CO^2 peut se combiner à équivalents égaux avec le produit anhydre NH^3CO^2. On obtient toujours une certaine quantité de ce composé pendant la sublimation du sesquicarbonate. Comme il est moins volatil, il reste dans le tube de communication de la cornue avec le récipient.

BORATES D'AMMONIAQUE.

On connaît plusieurs borates d'ammoniaque : un borate neutre, peu stable et non cristallisable; un second, qui pour 3 équivalents d'ammoniaque en contient 4 d'acide, et de plus un bi, un quadri et un sexborate : ces quatre derniers cristallisent.

BORATE NEUTRE, NH^4O,BoO^3.

Ce borate n'est connu qu'à l'état de dissolution, et s'obtient en dissolvant l'acide borique hydraté dans l'ammoniaque caustique. Si

Digitized by Google

l'on évapore cette liqueur, les cristaux qui se forment par suite ne sont pas composés de borate neutre, mais bien du borate $3NH^4O$, $4\,BoO^3$ et quelquefois $NH^4O, 2\,BO^3$. Le degré de saturation dépend du temps pendant lequel la dissolution est chauffée, parce qu'il y a d'autant plus d'ammoniaque dégagée que l'application de la chaleur est plus longtemps prolongée.

Le borate $3\,(NH^4O), 4\,(BoO^3)$ se forme toujours quand on introduit de l'acide borique cristallisé dans une éprouvette contenant du gaz ammoniac sur le mercure, et contient 9 équivalents d'eau; on peut le considérer aussi comme la combinaison de 2 équivalents de borate neutre avec 1 de biborate. On pourrait donc le formuler ainsi : $2\,(NH^4O,BoO^3) + (NH^4O,2\,BoO^3) + 9\,HO$. On peut aussi obtenir cette combinaison en dissolvant les borates acides suivants avec de l'ammoniaque; mais, dans ce cas, la cristallisation est différente, parce que ce sel ne contient que 3 équivalents ou 11 pour 100 d'eau.

Ce borate, comme celui qui est neutre, tend toujours, surtout par l'action de la chaleur, à perdre de l'ammoniaque, et peut ainsi devenir bi, quadri, etc. borate.

BIBORATE D'AMMONIAQUE, $NH^4O, 2\,BoO^3$.

Ce sel correspond au borate de soude, qui est le borax. On l'obtient directement en dissolvant l'acide borique cristallisé dans un excès d'ammoniaque; il y a production de chaleur. Par le refroidissement on obtient des octaèdres à base rhomboïdale souvent basés; ils sont opaques : ils contiennent 4 équivalents, ou 29,2 pour 100 d'eau de cristallisation. Ce sel est efflorescent, et perd en même temps de l'eau et de l'ammoniaque; 100 parties d'eau en dissolvent 8,33.

QUADRIBORATE D'AMMONIAQUE, $NH^4O,4BoO^3$.

Ce borate cristallise en prismes hexagonaux : ils contiennent 6 équivalents ou 24,55 pour 100 d'eau; leur saveur est légèrement alcaline au bout de quelque temps. Il n'est pas altérable à l'air; si on le chauffe, il fond, se boursoufle et perd son eau et de l'ammoniaque; en élevant graduellement la température au rouge, il ne reste que de l'acide borique vitreux. Si l'on imprègne une étoffe mince, légère, comme de

Digitized by Google

la gaze, avec la dissolution de ce sel, elle ne s'enflamme pas au feu, et ne fait que se charbonner, l'acide borique qui la recouvre empêchant la combustion; cet effet est également produit par tous les borates d'ammoniaque.

Le quadriborate d'ammoniaque est soluble dans l'eau, dont 100 parties en dissolvent 12,5 : la dissolution a une saveur alcaline.

Pour le préparer, on dissout dans l'ammoniaque une quantité d'acide borique cristallisé assez considérable pour que la dissolution ne ramène plus au bleu un papier rouge.

SEXBORATE D'AMMONIAQUE, $NH^4O, 6BoO^3$.

En maintenant en ébullition la dissolution du quadriborate jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, une masse grenue qui est le sexborate. Ce sel, inaltérable à l'air, se comporte, comme les précédents, par l'action de la chaleur.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

On obtient avec l'ammoniaque, comme avec la potasse et la soude, des combinaisons avec les acides métaphosphorique, pyrophosphorique et phosphorique. Les méta et pyrophosphates d'ammoniaque sont constitués comme les sels correspondants produits par la potasse et la soude, et nous ne reviendrons pas ici sur les différences caractéristiques des sels formés par ces modifications isomériques de l'acide phosphorique. Nous ne parlerons donc ici que des sels formés par l'acide phosphorique ordinaire.

PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE, $(NH^4,O)^2 HO, PO^5$ ou $(NH^3,HO)^2, HO,PO^5$, = 133 ou 16625.

Ce sel cristallise en prismes qui, outre 1 équivalent d'eau basique, en contiennent 1 ou 6,8 pour 100 de cristallisation; ils ont une faible réaction alcaline, une saveur piquante. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillante, il perd de l'ammoniaque, et, pour l'obtenir de cette dissolution, il faut ajouter de l'ammoniaque en léger excès dès que la dissolution est opérée.

Digitized by Google

Pour le préparer, on traite la dissolution de phosphate acide de chaux par l'ammoniaque en excès : il se forme du phosphate neutre de chaux insoluble qui se dépose et que l'on sépare en filtrant, puis on concentre par l'évaporation; quand la concentration est assez avancée, on ajoute un peu d'ammoniaque, autrement on aurait du phosphate acide; il est composé de :

Ammoniaque	25,56
Eau	20,30
Acide phosphorique. . .	54,14
	100,00

BIPHOSPHATE D'AMMONIAQUE, NH^4O, $(HO)^2$, PO^5 = 116 ou 1,450.

Ce sel forme des cristaux qui sont de gros prismes à 4 pans terminés par un pointement à 4 faces et en octaèdres qui résultent de la réunion des pointements des deux sommets des prismes qui ne se sont pas formés : ils contiennent 1 équivalent ou 15,6 pour 100 d'eau; 100 parties d'eau en dissolvent 20 parties à la température ordinaire; il est beaucoup plus soluble à chaud. La dissolution ne perd pas d'ammoniaque par l'ébullition; mais, quand on chauffe les cristaux, ils fondent, perdent leur eau, puis l'ammoniaque; et il reste, comme avec le phosphate précédent, de l'acide phosphorique vitreux; Gay-Lussac a montré que cet acide retenait toujours une petite quantité d'ammoniaque.

Lorsqu'on trempe une étoffe, du papier, etc., dans les dissolutions de ces deux phosphates, la substance se décompose par la chaleur rouge, mais ne fait que se charbonner comme avec les borates d'ammoniaque. On le prépare en traitant le phosphate acide de chaux par un faible excès d'ammoniaque et en soumettant la liqueur filtrée à une ébullition prolongée, sans ajouter ensuite une nouvelle quantité d'ammoniaque. Ces deux phosphates ne sont employés que comme réactifs. Celui-ci est composé de :

Ammoniaque.	14,65
Eau.	23,27
Acide phosphorique. . .	62,08
	100,00

Digitized by Google

PHOSPHATE DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE, NaO,NH^4O,HO,PO^5.

On nomme aussi cette combinaison *sel de phosphore;* il existe tout formé dans l'urine; on le nommait anciennement *sel fusible* de l'*urine*. Il cristallise souvent en gros prismes qui contiennent 9 équivalents ou 38,17 pour 100 d'eau de cristallisation; aussi est-il efflorescent. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid; lorsqu'on le chauffe, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, qui s'évapore en même temps que l'ammoniaque; puis il fond de la fusion ignée, et forme un verre qui reste transparent. On s'en sert pour les essais au chalumeau, surtout pour essayer les substances siliceuses.

On prépare ce sel en dissolvant dans 2 parties d'eau bouillante 6 parties de phosphate de soude cristallisé. Lorsque la dissolution est opérée, on la retire du feu, et l'on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre; on agite pour faciliter la dissolution, que l'on filtre immédiatement pour la mettre à cristalliser dans un lieu froid. Il se forme du chlorure de sodium qui reste dans l'eau-mère $(NaO)^2,HO,PO^5 + NH^4Cl = NaO, NH^4O, HO, PO^5 + NaCl$. Les cristaux sont imprégnés de la dissolution de chlorure de sodium. Quand on a décanté l'eau-mère, on est obligé de les dissoudre de nouveau en les ajoutant successivement à de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle en soit saturée : comme, pendant cette dissolution, il se dégage toujours un peu d'ammoniaque, il faut en ajouter un excès au moment où l'on va filtrer la dissolution; il est composé de :

Soude.	22,46
Ammoniaque.	12,32
Eau.	13,04
Acide phosphorique. . .	52,18
	100,00

PHOSPHITE D'AMMONIAQUE.

Le phosphite d'ammoniaque cristallise en gros prismes à 4 pans, terminés par un pointement à 4 faces, qui sont hygrométriques, très-solubles, plus à chaud qu'à froid; quand on chauffe ces cristaux, ils perdent de l'ammoniaque, de l'eau, puis l'acide se décompose et donne de l'hydrogène phosphoré, et il reste de l'acide phosphorique. On le prépare directement.

Digitized by Google

HYPOPHOSPHITE D'AMMONIAQUE.

Ce sel est déliquescent ; on ne l'a pas obtenu cristallisé ; il est extrêmement soluble dans l'eau, même à froid ; il est également soluble dans l'alcool ; il se décompose dès qu'on le chauffe. L'ammoniaque se dégage d'abord, et, comme le sel précédent, il donne ensuite de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique. On l'obtient en décomposant l'hypophosphite de baryte par le sulfate d'ammoniaque.

L'ammoniaque se combine aussi avec l'oxyde de phosphore ; ces combinaisons sont très-peu stables.

ARSÉNIATE NEUTRE D'AMMONIAQUE, $(NH^4O)^2, HO, AsO^5$.

L'arséniate neutre d'ammoniaque cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale ; ils s'effleurissent à l'air, en perdant de l'ammoniaque, mais non de l'eau ; sa dissolution réagit comme les alcalis. On le prépare en ajoutant de l'ammoniaque en excès à une dissolution concentrée d'acide arsénique ; par le refroidissement le sel cristallise.

BIARSÉNIATE, $NH^4O, (HO)^2, AsO^5$.

Lorsqu'on ajoute 1 équivalent d'acide arsénique à la dissolution de 1 équivalent d'arseniate neutre, on obtient par le refroidissement une masse cristalline composée de prismes acicoulaires groupés en rayons ; ces cristaux sont inaltérables à l'air. Ce sel se forme aussi spontanément en laissant l'arseniate neutre exposé à l'air pendant un certain temps.

CYANURE D'AMMONIUM ou HYDROCYANATE D'AMMONIAQUE, NH^4Cy ou NH^3, HCy = 44 ou 550.

Cette combinaison peu stable cristallise en cube : elle est très-volatile ; on peut l'obtenir en mêlant les gaz cyanhydrique et ammoniaque en volumes égaux. La condensation s'opère si la température est basse : ce cyanure a la même odeur que l'acide cyanhydrique ; sa vapeur est dangereuse à respirer ; il s'en produit toujours dans la distillation de la houille pour la fabrication du gaz d'éclairage,

Digitized by Google

et on le retrouve dans le sulfate que l'on obtient de ces produits: Il se décompose spontanément, même quand il est cristallisé. Les cristaux, qui sont incolores, brunissent de plus en plus sans se déformer. On peut le préparer soit en faisant arriver du gaz ammoniac dans de l'acide cyanhydrique, soit en chauffant à une très-douce chaleur un mélange de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque, soit enfin, suivant M. Ittneer, en distillant un mélange de 3 de sel ammoniac, 2 de ferrocyanure jaune de potassium et 10 d'eau; on l'obtient ainsi en dissolution concentrée. Il est sans usages, et est composé de

Ammoniaque.	38,63
Acide cyanhydrique.	61,37
	100,00

SULFOCYANURE D'AMMONIUM ou SULFHYDROCYANATE D'AMMONIAQUE, NH^4S,CyS ou NH^4,CyS^2.

Ce sel, déliquescent, très-soluble dans l'eau, cristallise cependant en lames brillantes; il est aussi très-soluble dans l'alcool. Il s'en produit toujours une quantité assez considérable dans la distillation de la houille, et se retrouve, comme le cyanure, dans le sulfate d'ammoniaque que l'on en retire : on éprouve quelque difficulté à le dénaturer.

On peut l'obtenir directement ou en distillant un mélange de sulfocyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque.

MÉTAUX ALCALINO TERREUX.

BARIUM, Ba = 69 ou 858.

Ce métal doit son nom à la pesanteur de ses combinaisons; on l'a trouvé dans un minéral cristallisé, qui est le sulfate de son oxyde, que l'on nomme quelquefois *spath pesant*. De là on a fait le nom du métal, quand il a été reconnu, du mot grec βαρύς, qui veut dire *pesant*.

Le barium, comme tous les métaux analogues que nous étudierons après lui, peut être obtenu par l'action de la pile, au moyen d'une disposition semblable à celle qui sert à obtenir le potassium,

Digitized by Google

l'ammonium : on met une capsule de platine sur un support; on y introduit un globule de mercure, et par-dessus un peu de dissolution de baryte et de l'hydrate de baryte cristallisé; on met la capsule en contact avec le pôle négatif d'une pile et l'hydrate avec le pôle positif : l'oxyde de barium se décompose en même temps que l'eau; l'hydrogène se dégage; mais le barium, réduit, se dissout dans le mercure. Lorsqu'on cesse l'opération, on décante le mercure, que l'on distille au milieu d'un courant d'hydrogène pour éviter l'oxydation. Le métal qui reste est blanc d'argent, un peu malléable, fusible au rouge, difficilement volatil; sa densité est supérieure à 2; on ne la connaît pas exactement. Au contact de l'air il s'oxyde rapidement, et l'on doit le conserver dans l'huile de naphte; il décompose l'eau à la température ordinaire.

On peut obtenir aussi ce métal en décomposant, par la vapeur de potassium, son oxyde ou son chlorure chauffés au rouge dans une nacelle de platine placée dans un tube de porcelaine à travers lequel on fait en même temps passer un courant de gaz hydrogène sec. Pour séparer le barium de l'oxyde ou du chlorure de potassium, il faut l'amalgamer et distiller le mercure comme dans le procédé de la pile.

OXYDES DE BARIUM.

PROTOXYDE DE BARIUM ou BARYTE, BaO = 77 ou 958.

Cet oxyde se trouve dans la nature à l'état de combinaison avec les acides sulfurique et carbonique : c'est à l'une ou l'autre de ces deux combinaisons que l'on a recours pour se procurer l'oxyde. L'oxyde de barium est infusible au feu de forge : on ne peut le fondre qu'au moyen du chalumeau d'hydrogène et d'oxygène ou du courant d'une pile très-énergique; il n'est pas volatil. La baryte est toujours d'un blanc grisâtre, plus ou moins foncé; sa pesanteur spécifique est supérieure à 4; elle a une grande affinité pour l'eau : si on mêle de la baryte en poudre avec $\frac{1}{9}$ de son poids d'eau, la température s'élève au point de produire l'incandescence facilement visible dans l'obscurité. Elle est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid; la liqueur filtrée, bouillante, donne par le refroidissement des cristaux transparents, lamelleux ou prismatiques, qui contiennent 10 équivalents ou 54 pour 100 d'eau; lors-

Digitized by Google

qu'on chauffe cet hydrate dans un creuset d'argent, il perd peu à peu les $\frac{9}{10}$ de son eau; et il reste un hydrate qui retient 1 équivalent ou 10,5 pour 100 d'eau, qu'il n'abandonne pas même à la chaleur rouge. La dissolution de baryte, que l'on nomme *eau de baryte*, doit être placée dans un flacon bien bouché, parce que sans cela elle absorberait rapidement l'acide carbonique de l'air, et le carbonate de baryte insoluble produit se déposerait et troublerait de plus en plus la dissolution qui finirait par ne plus contenir de baryte.

Cet oxyde a des propriétés alcalines très-énergiques : il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie; il verdit le sirop de violettes, et se combine avec une grande énergie avec les acides. Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur un fragment de baryte, il y a incandescence immédiate; c'est un des réactifs les plus fréquemment employés dans les laboratoires : toutes ses combinaisons solubles sont vénéneuses; comme il forme avec l'acide sulfurique un sel d'une insolubilité presque absolue, le meilleur moyen de combattre ses effets est d'administrer une dissolution de sulfate de soude, dont un excès ne peut nuire.

On obtient la baryte par plusieurs procédés; mais, pour l'avoir aussi pure que possible, le nitrate purifié doit être décomposé par la chaleur rouge dans une cornue de porcelaine placée dans un fourneau à réverbère (*fig.* 227). Le nitrate a dû être préalablement fondu. On adapte à la cornue un tube par lequel les gaz résultant de la décomposition peuvent se dégager : ces gaz sont un mélange d'oxygène et de vapeurs nitreuses. Il faut chauffer très-doucement au commencement, et n'augmenter la température que très-lentement pour éviter la rupture de la cornue et la projection des matières, ce qui serait causé par un dégagement trop rapide de gaz. Pour que la décomposition soit parfaite, il faut donner à la fin un fort coup de feu, que l'on continue jusqu'à ce que les gaz cessent de se dégager, ce dont on s'assure au moyen d'une allumette dont on souffle la flamme pour en présenter le

fig. 227.

Digitized by Google

charbon en ignition au bout du tube : s'il se dégage encore du gaz, la flamme reprend. Quand l'opération est terminée, on retire le bouchon qui porte le tube, et on le remplace par un bouchon plein ; on ferme la porte du cendrier pour laisser refroidir lentement la cornue ; lorsqu'elle est froide, on est obligé de la casser pour en retirer la baryte qui forme une masse caverneuse, dont l'état a été produit par le dégagement du gaz quand le sel en partie décomposé n'a plus été qu'à l'état de fusion pâteuse dont la solidité augmente à mesure que la quantité de sel à décomposer diminue.

On peut aussi préparer la baryte au moyen du carbonate de cette base, que l'on mêle avec un peu plus de 6 pour 100 de son poids de noir de fumée préalablement calciné, et chauffant de même le mélange au rouge dans une cornue, tant qu'il y a dégagement d'oxyde de carbone. Mais la baryte ainsi préparée est en poudre, et se trouve toujours mêlée soit avec un petit excès de charbon, soit avec du carbonate de baryte non décomposé si la quantité de charbon n'a pas été suffisante, et n'est bonne à employer qu'en dissolution.

On peut enfin préparer plus économiquement la baryte hydratée en décomposant la dissolution de sulfure de barium par l'oxyde de cuivre ; il y a double décomposition : le cuivre, qui est un des métaux qui ont le plus d'affinité pour le soufre, car le fer ne peut décomposer complétement son sulfure, cède son oxygène au barium, et s'empare du soufre, $BaS + CuO = BaO + CuS$. On opère sur la dissolution bouillante du sulfure, et l'on ajoute l'oxyde de cuivre par petites portions successives pour n'en pas mettre un excès. On essaye de temps en temps la liqueur en versant quelques gouttes dans un verre à expérience, pour la traiter par une dissolution de nitrate ou de chlorure de cuivre ; on ajoute de l'oxyde tant qu'il se forme un précipité noir dans cet essai. Il faut se garder de mettre un excès d'oxyde de cuivre : il serait préférable de laisser des traces de sulfures. On filtre la liqueur bouillante dans un vase que l'on recouvre pour la mettre à l'abri de l'air. Par le refroidissement, l'hydrate cristallise presque en masse ; on décante l'eau mère qui retient les traces de sulfure que l'on aurait pu laisser. On peut ensuite purifier les cristaux d'hydrate en les dissolvant pour les faire cristalliser de nouveau.

La baryte est composée de :

Barium.	89,61
Oxygène	10,39
	100,00

Digitized by Google

Le monohydrate de baryte fondu contient :

Oxyde de barium.	89,53
Eau.	10,47
	100,00

et l'hydrate cristallisé à 10 équivalents d'eau :

Oxyde de barium.	46,11
Eau.	53,89
	100,00

La baryte n'avait été employée jusqu'ici que comme réactif dans les laboratoires. Cependant on avait essayé de l'employer, dans une fabrique des Vosges, à la fabrication de la soude par le sulfate. A cet effet, pour obtenir la baryte plus économiquement, on mélangeait le sulfate de baryte réduit en poudre fine avec du charbon en quantité seulement un peu plus grande qu'il ne fallait pour transformer l'acide sulfurique en acide sulfureux, c'est-à-dire environ 6 de charbon pour 100 de sulfate de baryte; on humectait le mélange pour en faire une pâte solide dont on faisait les boulettes grosses comme le poing; on chauffait au rouge sombre dans un fourneau à réverbère, et la décomposition s'opérait. La matière, traitée par l'eau bouillante et filtrée, laissait déposer de l'hydrate de baryte; mais cet hydrate contenait toujours une certaine quantité de sulfure qui se formait dans les parties qui étaient plus chauffées. On ne tarda pas à renoncer à cette opération. La décomposition du sulfate de soude n'avait pas lieu complétement.

Il y a quelques années, M. Dubrunfaut employa la baryte à l'extraction du sucre cristallisable qui se trouve dans les mélasses; le procédé de fabrication de la baryte par le carbonate et le charbon dans des fours à réverbère d'une construction particulière réussissait trop rarement pour que le procédé donnât ce sucre à un prix de revient convenable avec le nouvel impôt.

La baryte est quelquefois employée en médecine, pour le traitement des dartres, sous forme d'un liniment composé de :

Eau de baryte saturée à froid.	1
Huile d'olive.	6

Digitized by Google

BIOXYDE DE BARIUM, $BaO^2 = 85$ ou 1058.

Le bioxyde de barium a été découvert par M. Thénard. Il est gris. Il se combine avec l'eau pour former un hydrate pulvérulent blanc; lorsqu'on veut le dissoudre dans l'eau, il dégage de l'oxygène, il reste de la baryte en dissolution. La chaleur rouge vif le décompose et dégage la moitié de l'oxygène. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, ce gaz brûle au contact du bioxyde, qui devient incandescent et se change en hydrate.

On prépare ce bioxyde en chauffant la baryte presque au rouge dans un ballon B, placé dans un bain de sable A (*fig.* 228); l'oxygène est dégagé d'une cornue, arrive dans un flacon à tubulure C, contenant une dissolution de potasse destinée à retenir l'acide carbonique qui l'accompagne souvent, et de là dans un tube en U, D, contenant du chlorure de calcium fondu pour dessécher le gaz; car il est nécessaire d'enlever ces deux corps qui décomposent le bioxyde; l'oxygène, ainsi purifié, arrive par un tube E, F, au fond du ballon rempli aux trois quarts de baryte. Au bouchon que traverse ce tube est adapté un tube G, destiné à laisser dégager l'oxygène qui n'est pas absorbé : on reconnaît que sa transformation est achevée au dégagement du gaz oxygène par ce tube. On cesse alors de faire dégager l'oxygène; on enlève le bouchon du ballon pour le fermer au moyen d'un bouchon plein, préparé d'avance, et on le laisse refroidir. Le bioxyde a conservé la forme des fragments de baryte.

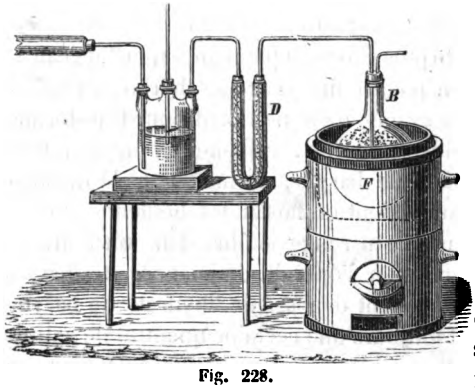


Fig. 228.

MM. Liebig et Wöhler le préparent en chauffant dans un creuset de platine, au rouge naissant, de la baryte anhydre qu'ils saupoudrent peu à peu de son poids de chlorate de potasse en poudre; on obtient ainsi un mélange de bioxyde de barium, et de chlorure de potassium. Lorsque la matière est refroidie, on la traite par l'eau, qui transforme le bioxyde en hydrate et dissout le chlorure de potassium. On exprime dans un linge fin et laisse sécher le bioxyde

Digitized by Google

spontanément. Le bioxyde retient toujours un peu de chlorure.

C'est au moyen de ce bioxyde que M. Thénard a découvert le bioxyde d'hydrogène, et que M. Boussingault a trouvé le moyen de produire de l'oxygène d'une manière plus économique en grand. Il est composé de :

Barium.	81,08
Oxygène	18,92
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE BARYTE.

Les sels de baryte ont une saveur salée, amère, très-désagréable; la plupart sont vénéneux.

Ils sont précipités par les sulfates et l'acide sulfurique. Le précipité est insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique; complétement insoluble dans l'eau. Ils ne sont pas précipités par l'ammoniaque pure : si elle était en partie carbonatée, il y aurait un trouble dû à la formation de carbonate de baryte. Ils ne sont pas colorés ni précipités par l'acide sulfhydrique, ce qui les distingue des sels de plomb, qui sont aussi précipités par l'acide sulfurique. Nous verrons plus loin que les sulfates précipitent aussi les sels de strontiane et de chaux, qu'on en distingue par quelques autres caractères.

Ils sont précipités par le chromate de potasse, par l'acide hydro-fluosilicique, qui n'ont aucune action sur les sels de strontiane.

NITRATE DE BARYTE, BaO,NO^5 = 131 ou 1633.

Ce sel cristallise en octaèdres anhydres, mais qui, par l'eau d'interposition qu'ils contiennent, décrépitent fortement quand on le chauffe; il fond avant la chaleur rouge : à cette température, il se décompose, comme nous l'avons vu en parlant de la préparation de la baryte. Il ne faut pas décomposer le nitrate de baryte dans un creuset de platine, parce que la baryte l'attaque, comme font tous les alcalis caustiques : il se forme de l'oxyde de platine, qui agit comme un acide et se combine à la baryte qu'il colore en jaune. Il est inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid.

Digitized by Google

100 parties d'eau en dissolvent	5	parties	à	0°
	8	»	à +	15°
	17	»	à +	49°
	29,6	»	à +	56°
	35,9	»	à +	101°6.

Il est insoluble dans l'alcool et dans l'acide nitrique concentré; cette propriété peut tromper sur la qualité d'un acide nitrique, quand on cherche à y découvrir la présence de l'acide sulfurique : car, si l'on y verse une dissolution, concentrée surtout, de nitrate de baryte, ce sel se précipite immédiatement, comme si c'était du sulfate; il faut, avant de faire cet essai, étendre l'acide nitrique d'eau distillée, et n'y verser que quelques gouttes de nitrate de baryte. Si l'on avait employé l'acide nitrique concentré, il faudrait ajouter ensuite de l'eau distillée, qui dissoudrait tout le nitrate et laisserait le sulfate. L'acide nitrique diminue même assez la solubilité du sel dans l'eau pour le précipiter de l'eau mère dans laquelle on a fait cristalliser ce sel.

On prépare le nitrate de baryte en décomposant par l'acide nitrique le sulfure de barium dissous ou en suspension dans l'eau. Cette opération donnant lieu à la production d'une très-grande quantité d'acide sulfhydrique, il faut opérer en dehors du laboratoire, se placer sur le vent, et enflammer le gaz avec une torche de papier. Il faut que l'eau que l'on a versée sur le sulfure de barium, placé dans une terrine, soit bouillante : la réaction en est facilitée, et l'on ne doit ajouter l'acide que par très-faibles portions à la fois, jusqu'à ce qu'enfin la liqueur, que l'on agite sans cesse avec un bâton, soit devenue sensiblement acide; on la jette alors sur une toile serrée et humectée d'avance, pour filtrer la liqueur pendant qu'elle est encore chaude, et on laisse cristalliser. L'eau mère décantée doit être concentrée, pour obtenir successivement de nouveaux cristaux.

Le nitrate de baryte que l'on obtient ainsi contient un peu d'oxydes de fer et de manganèse; on le dissout de nouveau dans l'eau bouillante, à laquelle on ajoute un peu d'eau de baryte, quand tout est dissous, pour précipiter ces oxydes; on filtre la liqueur, à travers laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique pour transformer l'excès de baryte en carbonate; puis on fait bouillir, pour chasser à son tour l'excès d'acide carbonique qui pourrait tenir en dissolution une partie du carbonate, et l'on filtre bouillant : on a, par le refroidissement, du nitrate pur.

Digitized by Google

On peut encore l'obtenir en traitant le carbonate de baryte naturel par l'acide nitrique très-étendu d'eau, l'insolubilité du nitrate dans l'acide étant assez grande pour empêcher la réaction de se produire : il arrive souvent que dans le carbonate de baryte naturel qui vient d'Angleterre, il se trouve du carbonate de chaux, qui est quelquefois en gros cristaux au milieu de la masse : ils sont faciles à distinguer par leur transparence plus grande, un éclat plus vif et différent ; il faut autant que possible les éliminer; mais il en reste toujours plus ou moins : on a ainsi un mélange de nitrate des deux bases ; il est facile de les séparer : le nitrate de chaux étant beaucoup plus soluble, reste dans les eaux mères ; il contient aussi du fer, et la purification doit être faite de même.

Le nitrate de baryte sert principalement à la préparation de la baryte ; on ne doit pas l'employer pour le dosage de l'acide sulfurique, à moins de nécessité, parce qu'il se forme souvent un précipité de nitrosulfate qui donnerait de faux résultats, et qui en outre passe plus facilement à travers les filtres que le sulfate obtenu par le chlorure; il est composé de :

Baryte.	58,48
Acide nitrique.	41,52
	100,00

CHLORURE DE BARIUM, BaCl = 104,5 ou 1301,2.

Ce sel cristallise en lames, inaltérables à l'air; les cristaux contiennent 2 équivalents d'eau de cristallisation ou 14,75 pour 100; il a une saveur amère. Lorsqu'on le chauffe, il perd d'abord son eau, et à la chaleur du rouge vif il fond, et peut être coulé en plaques qui sont translucides et dont la cassure est cristalline : il est très-soluble dans l'eau, mais plus à chaud, ce qui permet de le faire cristalliser facilement. 100 parties d'eau dissolvent 43,5 du sel cristallisé à + 15° et 70,36 à + 104°,4, température de l'ébullition de l'eau qui en est saturée. Il est moins soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et presque insoluble dans cet acide ; il est un peu soluble dans l'alcool à 90° cent.

On peut préparer ce chlorure en faisant arriver du gaz chlorhydrique sur de la baryte anhydre : la baryte devient incandescente ; il se forme de l'eau qui se volatilise ; il reste du chlorure de barium anhydre : ce procédé ne s'exécute que comme expérience de cours ;

Digitized by Google

mais, pour obtenir ce sel, on peut traiter le sulfure ou le carbonate de baryte par l'acide chlorhydrique, en prenant les mêmes précautions que pour la préparation du nitrate : il faut, comme pour ce dernier, chauffer fortement les cristaux au contact de l'air pour décomposer surtout le chlorure de fer, et ajouter de même ensuite à la dissolution un peu d'eau de baryte.

On peut encore l'obtenir en fondant, comme l'indique Bucholz, un mélange de 100 parties de sulfate de baryte et de 55 de chlorure de calcium, tous deux en poudre : par la fusion il s'opère une double décomposition qui produit du chlorure de barium et du sulfate de chaux, $BaO, So^3 + Ca\ Cl = Ba\ Cl + CaO, SO^3$. On pile très-fin la matière refroidie. On jette de l'eau bouillante dessus; on agite vivement pour filtrer immédiatement sur une toile préparée d'avance. Sans cette précaution le sulfate de baryte insoluble se reproduirait peu à peu, le sulfate de chaux étant un peu soluble. Lorsqu'on ajoute au mélange de 100 sulfate de baryte et 55 de chlorure de calcium 24 de charbon en poudre, la décomposition qui s'opère est différente : il se forme d'abord du sulfure de barium, sur lequel réagit ensuite le chlorure de calcium, pour donner du sulfure de calcium et du chlorure de barium.

Le chlorure de barium est un des réactifs les plus employés ; il sert à doser le soufre et l'acide sulfurique. Il est composé de :

Barium.	66
Chlore	34
	100

BROMURE DE BARIUM, $Ba\ Br = 147,3$ ou 1836,3.

Le bromure de barium, plus soluble que le chlorure, est isomorphe avec lui et cristallise plus difficilement ; les cristaux contiennent de même 2 équivalents ou 10,9 pour 100 d'eau de cristallisation. On l'obtient en décomposant le bromure de fer par la baryte en dissolution ou bien le sulfure de barium par la dissolution alcoolique de brome ; il est sans usages et est composé de :

Barium.	16,84
Brome	83,16
	100,00

Digitized by Google

CHLORATE DE BARYTE, BaO,ClO^5 = 152,5 ou 1901,2.

Le chlorate de baryte cristallise en prisme à base carrée, contenant 1 équivalent ou 5,9 pour 100 d'eau; il est plus soluble à chaud qu'à froid; 100 parties d'eau en dissolvent environ 25 à la température ordinaire. On l'obtient en traitant l'acide chlorique étendu d'eau par de la baryte hydratée, dont on met un faible excès. On s'en sert quelquefois pour les pièces d'artifice; il produit des feux verts. Il est composé de : baryte, 50,49; acide chlorique, 49,51 = 100,00.

PERCHLORATE DE BARYTE, BaO,ClO^7 = 168,5 ou 2101,2.

Ce sel est déliquescent, très-soluble, cristallisable en prismes longs et minces; il est soluble dans l'alcool; on l'obtient, soit directement en traitant le carbonate de baryte par l'acide perchlorique, soit en décomposant un perchlorate des métaux suivants, et de préférence celui de zinc, par la baryte : il est composé de : baryte, 45,7; acide perchlorique, 54,3 = 100,00.

CHLORITE DE BARYTE, BaO,ClO^3 = 136,5 ou 1701,2.

Ce chlorite est très-soluble : pour le faire cristalliser, on évapore la dissolution jusqu'à pellicule, puis on la place dans le vide sec; les cristaux sont anhydres. M. Millon l'a obtenu en saturant l'acide chloreux par la baryte. Il est composé de : baryte, 56,41; acide chloreux, 43,59 = 100,00.

HYPOCHLORITE DE BARYTE, BaO,ClO = 120, 5 ou 1501,2.

Ce sel peut être obtenu directement : dans ce cas il est pur. En faisant arriver lentement du gaz chlore sur de l'hydrate de baryte ou à travers une dissolution très-étendue de cette base, on obtient, de même qu'avec la potasse ou la soude, un mélange d'hypochlorite et de chlorure, à équivalents égaux.

BROMATE DE BARYTE, Bro, BnO^5 = 195,3 ou 2436,3.

Le bromate de baryte cristallise en prismes droits à quatre pans, contenant 1 équivalent ou 4,4 pour 100 d'eau; ce sel est très-peu soluble à froid, 100 parties d'eau n'en dissolvent que 0,77 à la température ordinaire, et 4,66 à l'ébullition : sa faible solubilité à froid permet de l'obtenir par double décomposition : on mêle les dissolutions bouillantes de 100 parties de bromate de potasse et de 74 de chlorure de barium anhydre; il se produit du chlorure de potassium qui reste en dissolution, tandis que la plus grande partie du bromate

Digitized by Google

de baryte se dépose dès l'opération du mélange; pendant le refroidissement, le reste du bromate cristallise; l'eau mère n'en retient que des traces. Il est composé de : baryte, 39,42; acide bromique, 60,58 = 100,00.

IODATE DE BARYTE, BaO,IO^5 = 242,3 ou 3036,2.

Ce sel est à peine soluble à froid, et très-peu à chaud, dans l'eau pure, dont il faut 600 parties pour en dissoudre une à la température de l'ébullition. Pour le faire cristalliser, il faut le dissoudre dans de l'acide nitrique étendu d'eau et bouillant; par le refroidissement il se produit de petits cristaux, dont la forme n'a pas pu être observée; ils contiennent 1 équivalent ou 3,6 pour 100 d'eau de cristallisation. On peut le préparer par plusieurs procédés : 1° par double décomposition; 2° en traitant 1 équivalent d'acide iodique par 1 équivalent de nitrate de baryte : l'iodate de baryte se dépose immédiatement en poudre blanche, qui doit être lavée à plusieurs reprises, avec de l'eau froide; 3° par double décomposition, au moyen de l'iodate de soude et du nitrate de baryte, ou du chlorure de barium en équivalents égaux : le lavage, que l'on doit répéter plusieurs fois à froid, ne peut enlever complétement les sels qui résultent de la double décomposition; il faut faire bouillir l'iodate avec un peu d'acide iodique, puis on lave avec de l'eau bouillante. Il est composé de : baryte, 31,78; acide iodique, 68,22 = 100,00.

PERIODATE DE BARYTE, BaO,IO^7 = 258, 3 ou 3236,2.

On ne connaît pas encore bien le periodate neutre, que l'on peut obtenir directement. Quand on chauffe à vase clos l'iodate, il se décompose et donne, non pas du periodate neutre, mais un periodate quinquibasique dont la formule est : $(BaO)^5,IO^7$. Il se dégage de l'oxygène et de l'iode; l'équation suivante traduit la réaction : $5\ BaO,IO^5 = 18O + 4\ I + (BaO)^5\ IO^7$. Ainsi 18 des 25 équivalents d'oxygène de l'acide iodique se dégagent en même temps que 4 équivalents d'iode; il ne reste que 1 équivalent d'iode et 7 d'oxygène, qui produisent l'équivalent d'acide periodique en combinaison avec les 5 équivalents de baryte; il ne se produit pas d'iodure de barium. Ce sel n'est soluble que dans l'acide nitrique. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à cette dissolution, on le transforme en un autre, dans lequel la proportion d'acide iodique est double; on le représente par la formule : $5\ BaO,\ 2\ IO^7$. C'est cette même combinaison que l'on obtient, sous forme d'un précipité gélatineux, quand on traite une solution de nitrate de baryte par une de periodate de soude.

Digitized by Google

IODURE DE BARIUM, Ba I. = 194,3 ou 2436,2.

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, et ne peut cristalliser que difficilement en aiguilles fines; il est très-soluble dans l'alcool; exposé à l'air, il en absorbe l'oxygène et l'acide carbonique, et se colore en produisant un biiodure ou iodure ioduré. On le prépare comme le bromure, et tous les deux peuvent s'obtenir aussi par la baryte et les gaz bromhydrique et iodhydrique; il est composé de :

Barium.	35,51
Iode.	64,49
	100,00

FLUORURE DE BARIUM, Ba Fl. = 87 ou 1097, 8.

Le fluorure de barium est à peine soluble dans l'eau pure; il l'est sensiblement dans l'eau contenant de l'acide fluorhydrique; et lorsqu'on évapore cette dissolution, au fur et à mesure que l'acide se dégage, le sel se dépose en petits grains cristallins; il est soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique. Avec ce dernier, si l'on chauffe, une partie de l'acide fluorhydrique se dégage, et l'on obtient une combinaison peu soluble de chlorure et de fluorure Ba Cl, Ba Fl.

BOROFLUORURE DE BARIUM, Ba Fl, Bo Fl^3.

Ce sel est très-soluble; en évaporant la dissolution en consistance sirupeuse, on obtient des cristaux en aiguilles; il offre une réaction acide; on l'obtient en traitant par le gaz fluoborique le carbonate de baryte en poudre fine, mis en suspension dans l'eau. La chaleur rouge le décompose; le fluorure de bore se dégage, il reste du fluorure de barium.

SILICO-FLUORURE DE BARIUM, 3(Ba Fl) + ^{2} (Si Fl^3).

Ce sel est presque insoluble à froid; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, qui par le refroidissement cristallise en aiguilles prismatiques, fines, anhydres. L'insolubilité de ce sel sert à séparer la baryte de la strontiane; on l'obtient par double décomposition.

Digitized by Google

SULFURE DE BARIUM, BaS = 85 ou 1058.

Le sulfure de barium est infusible à la température de la forge; il est soluble dans l'eau et peut cristalliser; les cristaux contiennent 6 équivalents ou 40 pour 100 d'eau environ. Le sulfure solide anhydre est d'un blanc grisâtre; sa dissolution est souvent colorée en jaune, parce qu'il peut se former des polysulfures, jusqu'à la formule BaS^5. Le monosulfure se combine avec l'acide sulfhydrique, et produit un sulfhydrate de sulfure. Les cristaux d'hydrate de sulfure repris par l'eau, que l'on a eu la précaution de faire bouillir, donnent une dissolution incolore.

On obtient ce sulfure en chauffant à une très-haute température 100 de sulfate de baryte mêlé avec 20 de charbon réduit en poudre très-fine; la décomposition ne s'opère bien qu'à la température de la forge ou d'un fourneau à vent. Lorsque la masse est refroidie, il faut la traiter par l'eau bouillante, si l'on veut le faire cristalliser. Lorsqu'on chauffe au rouge blanc, dans un creuset, du sulfate de baryte mis en pâte au moyen d'un mucilage de gomme adragant, que l'on fait sécher et que l'on entoure de poussier de charbon, on obtient du sulfure de barium qui, après avoir été exposé à la lumière solaire et placé dans un flacon parfaitement bouché, a la propriété de produire dans l'obscurité une lueur jaunâtre : cette phosphorescence lui avait fait donner le nom de *phosphorus bononiensis*. Ce sulfure sert dans les laboratoires pour obtenir la plupart des sels de baryte; il est composé de :

Barium.	81,18
Soufre.	18,82
	100,00

Oxysulfure de barium. Souvent les cristaux qui se déposent des dissolutions aqueuses de sulfure de barium sont des oxysulfures; M. H. Rose en distingue trois : l'un, en cristaux squammeux, aurait pour formule 4 (BaO, 10 HO) + 3 (BaS, 6 HO); le second, en cristaux grenus, BaO, 10 HO, + BaS, 10 HO; enfin un dernier, qui produit de gros cristaux incolores dans les dissolutions de sulfure de barium renfermées dans un flacon bien bouché et qui ont la forme de tables hexagonales, BaO, 10 HO + 3 (BaS, 6 HO). Cet hydrate, traité par l'eau bouillante, se décompose en oxyde de barium, qui se dépose en cristaux hydratés, l'eau cédant de l'oxygène à une partie

Digitized by Google

du barium, du sulfure, et de l'hydrogène à la quantité de soufre correspondant pour produire du sulfhydrate de sulfure qui reste en dissolution.

SULFATE DE BARYTE, $BaO, SO^3 = 117$ ou 1458.

Le sulfate de baryte se rencontre très-fréquemment dans la nature, souvent en très-beaux et très-gros cristaux; sa forme primitive est un prisme rhomboïdal très-surbaissé; souvent on le trouve en octaèdre cunéiforme, etc., quelquefois en masses fibreuses, ou amorphes, mais toujours avec des indices de cristallisation; souvent il est désigné par les minéralogistes sous le nom de *spath pesant*, à cause de sa densité considérable, qui est moyennement de 4, 3. Ces cristaux sont rarement incolores; très-souvent ils sont jaunâtres, quelquefois d'une nuance légèrement bleue, ou vert olive, ou brunâtre. Une variété qui est en masses arrondies, à cassure fibreuse, que l'on trouve aux environs de Bologne, étant mise en poudre et placée sur une plaque de fer chauffée, est phosphorescente : on la nomme *phosphore de Bologne*. Les cristaux sont souvent en prismes droits rhomboïdaux, ou en tables rhomboïdales, etc. Lorsqu'on le chauffe au chalumeau ou à une très-haute température, il fond en un émail blanc. Ce sel est un des plus insolubles, et c'est cette propriété qui le fait servir à doser l'acide sulfurique ou le soufre, par cet acide, dans les analyses : son insolubilité est la même quand on ajoute un acide à la dissolution; il ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré : pour peu que l'on y ajoute d'eau, il se sépare et se dépose en poudre blanche; la dissolution faite dans l'acide sulfurique bouillant donne par le refroidissement de petits cristaux en aiguilles : c'est un bisulfate qui contient 3 équivalents d'eau dont 2 de cristallisation, et dont la formule est $(BaO, SO)^3, (SO^3 HO), 2 HO$.

L'affinité de la baryte pour l'acide sulfurique est supérieure à celle de toutes les autres bases, et elle décompose tous les sulfates. Aussi le sulfate de baryte ne peut-il pas être facilement, et jamais complétement, décomposé par la dissolution de carbonate de potasse ou de soude bouillante.

Le sulfate de baryte, que l'on obtient par double décomposition, est en poudre tellement fine qu'il passe facilement à travers les filtres. Berzélius dit que cet effet se produit surtout quand la dissolution

Digitized by Google

contient des sels de soude; il dit de plus que, quand la dissolution est très-étendue, ou très-concentrée, ou acide, cet effet n'a pas lieu. Lorsqu'on veut éviter cet inconvénient, il faut toujours, avant de former le précipité de sulfate de baryte, ajouter à la liqueur une petite quantité d'acide chlorhydrique, et laisser le précipité prendre une certaine cohésion avant de le filtrer et avoir soin d'arroser préalablement le filtre avec de l'eau distillée; quand on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur, le sulfate de baryte ne passe pas non plus à travers les pores du filtre. Quand le sulfate de baryte est tel qu'il peut passer à travers les filtres, il est inutile d'essayer de l'en empêcher : par l'évaporation et la dessiccation même on ne réussit pas à lui enlever cette propriété.

Il faut de plus ne jamais essayer cette précipitation du sulfate de baryte quand la liqueur contient de l'acide nitrique, comme nous l'avons dit plus haut, parce que le nitrosulfate qui se forme ne peut être décomposé par l'acide chlorhydrique quand une fois il est formé : si la liqueur en contient, avant d'opérer la réaction il faut évaporer la dissolution après y avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, évaporer à siccité, calciner fortement pour décomposer les nitrates, et les transformer en chlorures que l'on redissout dans l'eau distillée, à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique.

Le sulfate de baryte ne sert dans les laboratoires qu'à la préparation du sulfure, et par suite à celle des autres sels. Dans les arts, on emploie quelquefois le sulfate naturel, réduit en poudre très-fine, pour la mêler aux pâtes de papier, pour lui donner du poids; il est quelquefois employé comme fondant pour certaines opérations métallurgiques. Le sulfate artificiel est préparé en grande quantité, pour servir comme couleur blanche dans la fabrication des papiers peints. Pour le préparer, on dissout le carbonate naturel dans l'acide chlorhydrique très-étendu d'eau, et, lorsque la dissolution est opérée, on y ajoute de l'acide sulfurique en quantité convenable pour précipiter toute la baryte; on laisse déposer le sulfate insoluble formé, et, quand la liqueur est parfaitement éclaircie, on la décante : elle contient tout l'acide chlorhydrique que l'on avait employé pour dissoudre la baryte, et qui peut ainsi servir indéfiniment à dissoudre de nouvelles quantités de carbonate de baryte : nécessairement la liqueur qui humecte le dépôt de sulfate en contient la même proportion que celle qui a été décantée; on lave le sulfate en l'arrosant avec un peu d'eau pour perdre moins d'acide, et la liqueur égouttée ainsi que celle de ce lavage sont réunies à la première avant d'y ajouter de nouvel acide

Digitized by Google

chlorhydrique. Ce lavage est insuffisant; on le renouvelle, mais à grande eau, jusqu'à ce qu'elle passe sans produire d'action sur le papier bleu. Il est composé de :

Baryte.	65,63
Acide sulfurique . . .	34, 37
	100,00

Le sulfate de baryte se combine avec le sulfate de soude, et donne un produit qui, selon M. Berthier, fond à la chaleur rouge blanc en un liquide transparent qui, par le refroidissement, a l'apparence cristalline; la masse est opaque et blanche. Cette combinaison est formée de 1 équivalent de chacun des deux sels, et la formule est $BaO, NaO, 2\,SO^3$.

Le sulfate de baryte peut former avec le sulfate d'ammoniaque une combinaison du même ordre, qui est susceptible de cristalliser en aiguilles, quoique très-peu soluble dans l'eau, mais soluble dans celle à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique.

SULFITE DE BARYTE, BaO,SO_2 = 109 ou 1358.

Le sulfite de baryte neutre est insoluble dans l'eau. Si, après l'y avoir mis en suspension, on fait passer dedans du gaz acide sulfureux, le sulfite se dissout, et l'on peut obtenir par l'évaporation spontanée des cristaux prismatiques, qui sont du bisulfite; ils sont anhydres. Le sulfite neutre s'obtient facilement par double décomposition; quand il est sec, il ne s'altère que difficilement à l'air : il est sans usages, et est composé de :

Baryte.	71,47
Acide sulfureux.	28,53
	100,00

HYPOSULFATE (Dithionate) DE BARYTE, BaO, S^2O^5 = 181 ou 1858.

Ce sel cristallise de deux manières, selon la température à laquelle le phénomène se passe. Par l'évaporation spontanée, les cristaux ont la forme de prismes à quatre pans terminés par des pointements à quatre faces; ils contiennent 4 équivalents ou 19,5 pour 100 d'eau,

Digitized by Google

dont ils perdent la moitié en s'effleurissant à l'air. Lorsque les cristaux se forment par le refroidissement d'une dissolution bouillante, leur forme est encore un prisme à 4 faces, dont la base n'est pas carrée, mais seulement rectangle, un peu obliques, qui ne contiennent que 2 équivalents ou 10,8 pour 100 d'eau, et sont inaltérables à l'air, puisqu'ils contiennent la même proportion d'eau que les cristaux précédents lorsqu'ils sont effleuris. Ce sel est très-soluble : 100 parties d'eau en dissolvent 24,75 à + 18° et 90,9 à la température de l'ébullition. Ces cristaux décrépitent par la chaleur, puis se décomposent comme tous les hyposulfites.

On le prépare en traitant l'hyposulfate de manganèse par la dissolution de sulfure de barium, qui donne du sulfure de manganèse insoluble et de l'hyposulfate de baryte, que l'on sépare en filtrant. Ce sel sert dans les laboratoires à la préparation de l'acide hyposulfurique; il est composé, abstraction faite de l'eau, de :

Baryte.	42,54
Acide hyposulfurique.	57,46
	100,00

HYPOSULFITE (Dithionite) DE BARYTE, $BaO, S^2O^2 = 125$ ou 1558.

Ce sel est peu soluble; il cristallise en aiguilles transparentes. Ces cristaux contiennent 1 équivalent ou 6,73 pour 100 d'eau : ils ne perdent pas toute cette eau, même à + 170°, selon M. Rammelsberg; et, au-dessus de cette température, le sel se décompose en même temps que l'eau achève de se dégager. Si cette opération se fait en vase clos, il ne se dégage pas de gaz : la réaction donne pour résidu du sulfate, du sulfite et du sulfure de barium. La moitié du soufre se sublime, en effet.

$$6\,(BaO, S^2O^2) \text{ ou } Ba^6O^6, S^{12}O^{12}, = 3(BaO, SO^3) + 2\,(BaO, SO^2) + BaS + 6S.$$

On peut obtenir ce sel en faisant passer du gaz acide sulfureux dans la dissolution du monosulfure de barium, ou, comme il est peu soluble, par double décomposition, en traitant une dissolution d'acétate de baryte par une d'hyposulfite de soude; le précipité d'hypo-

Digitized by Google

sulfite de baryte est lavé avec de l'alcool. Ce sel est sans usages; il est composé de :

Baryte.	61,6
Acide hyposulfureux	38,4
	100,0

SÉLÉNIATE DE BARYTE, $BaO, SeO^3 = 140,3$ ou 1749.

Le séléniate de baryte est aussi insoluble dans l'eau que le sulfate. L'affinité de l'acide sélénique pour la baryte est aussi forte que celle de l'acide sulfurique. Aussi ce dernier ne peut-il le décomposer qu'en partie. La baryte se partage également entre les deux acides. Mais l'acide sélénique étant facilement réductible, si l'on fait bouillir ce sel avec de l'acide chlorhydrique, cet acide se décompose en cédant de l'hydrogène à l'acide sélénique, auquel il enlève un équivalent d'oxygène et le transforme en acide sélénieux; le charbon et l'hydrogène le décomposent et le transforment en séléniure; l'hydrogène à chaud le réduit avec ignition : on ne l'obtient que par double décomposition; il est composé de :

Baryte.	54,88
Acide sélénique. . . .	45,12
	100,00

SÉLÉNITE DE BARYTE, $BaO, SeO^2 = 132,3$ ou 1649.

L'analogie qui existe entre les combinaisons de sélénium et celles du soufre doit faire prévoir qu'elle se maintient dans la plupart de leurs combinaisons. La ressemblance de propriétés qui se voit entre le sulfate et le séléniate se retrouve entre les sulfites et sélénites : aussi le sélénite neutre de baryte est insoluble : on peut l'obtenir par double décomposition; il n'est pas altérable à l'air; il ne fond pas à la température de la fusion du verre; il n'offre pas de réaction acide ni alcaline. Il se dissout dans les acides nitrique, chlorhydrique et sélénieux : avec ce dernier il produit un bisélénite soluble et cristallisable, mais confusément. Ce sont de petits sphéroïdes, composés d'aiguilles partant du centre lorsqu'il y a plus d'acide qu'il n'en faut pour produire le bisélénite : s'il n'y a que juste cette proportion, l'évaporation spontanée donne une

Digitized by Google

masse grenue qui n'est que difficilement soluble dans l'eau. Il paraît que cette masse cristalline est anhydre. Le sélénite neutre est composé de :

Baryte.	58,2
Acide sélénieux.	41,8
	100,0

Les acides tellurique et tellureux se combinent en diverses proportions avec la baryte. Le tellurate neutre est un peu soluble à froid, plus à chaud. Cette propriété pourrait être utilisée pour séparer le tellure du sélénium. Il est très-soluble dans l'acide nitrique, qui est sans action sur le sulfate et le séléniate. Le tellurite neutre est aussi un peu soluble dans l'eau : ces sels peuvent constituer des bi- et quadritellurate et un quadritellurite; ils sont sans usages.

CARBONATE DE BARYTE, $BaO,CO^2 = 99$ ou 1258.

Le carbonate de baryte se trouve dans la nature; il est beaucoup moins fréquent que le sulfate : car on ne l'a encore trouvé que dans peu de gisements, en Angleterre, dans le Lancashire, et près de Neuberg, en Styrie. On le trouve cristallisé, surtout en prismes hexaèdres, terminés par une pyramide à 6 faces, quelquefois basés, et dérivant d'un rhomboèdre un peu obtus, souvent en masses fibreuses, quelquefois compacte; il est blanc ou blanc jaunâtre. Le carbonate de baryte est infusible au chalumeau. Cependant on parvient à le fondre à la chaleur blanche; il perd ensuite son acide carbonique; ce qui est probablement dû à l'influence des gaz réducteurs qui pénètrent dans le creuset et qui décomposent l'acide carbonique. Quand on le traite par l'acide nitrique, il n'y a qu'une faible effervescence si l'acide est concentré, à cause de l'insolubilité du nitrate dans l'acide nitrique; sa pesanteur spécifique est 4,29. Sa poussière est phosphorescente quand on la met sur une plaque métallique chaude. Il est insoluble dans l'eau, qui ne contient pas d'acide carbonique, car elle n'en peut dissoudre que $\frac{1}{4300}$ de son poids à froid : à l'ébullition, elle en peut dissoudre $\frac{1}{2300}$; quand l'eau est saturée de chlorure de sodium, elle n'en dissout pas de traces. On le prépare dans les laboratoires par double décomposition. On peut l'obtenir aussi en chauffant au rouge un mélange de 10 de sulfate de baryte, 5 de carbonate de potasse pur et 2 de charbon : il se forme du sulfure

Digitized by Google

de potassium, que l'on dissout dans l'eau; et le mélange de carbonate de baryte et de charbon qui reste peut être chauffé au rouge naissant qui brûle le charbon et laisse le carbonate. Il est employé dans les laboratoires pour les analyses de minéraux qui contiennent de la potasse, de la soude ou de la lithine. Il est vénéneux : en Angleterre, on l'emploie comme *mort aux rats*; Pelletier a fait périr des chiens de petite taille en leur administrant 8 décigrammes de carbonate naturel, et n'a pu y parvenir avec du carbonate artificiel; ce qui pourrait faire supposer que dans le carbonate naturel il se trouve quelque combinaison arsénicale, ce minéral accompagnant des mines de pyrites de cuivre, de sulfures de plomb, de zinc, qui souvent contiennent des arséniures ou des sulfures d'arsenic. Il est composé de :

Baryte.	77,7
Acide carbonique.	22,3
	100,0

BICARBONATE DE BARYTE, BaO,CO^2 = 121 ou 1508.

On obtient ce bicarbonate en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans de l'eau distillée tenant du carbonate de baryte neutre en suspension. Le bicarbonate se dissout au fur et à mesure qu'il se forme; on ne peut le faire cristalliser : si l'on veut concentrer cette dissolution, le quart de l'acide carbonique se dégage, et il reste du sesquicarbonate $2\,BaO,3\,CO^2$, moins soluble. Si l'on faisait bouillir, il pourrait se transformer en carbonate neutre, au moins en partie.

Le carbonate de baryte, chauffé au rouge avec le chlorure de sodium, le sulfate de soude ou le chlorure de barium à équivalents égaux, forme des combinaisons fusibles, qui par le refroidissement se prennent en masses demi-transparentes dont la cassure montre des indices de cristallisation.

BORATES DE BARYTE.

L'acide borique produit avec la baryte le même nombre de combinaisons qu'avec la potasse; le borate neutre est à peine soluble dans l'eau : dans cet état il est décomposé par l'acide carbonique

Digitized by Google

Les autres borates sont peu solubles : tous sont fusibles à la chaleur rouge.

SILICATE DE BARYTE.

On connait à peine le silicate de baryte pur. On trouve quelques silicates naturels qui en contiennent.

PHOSPHURE DE BARIUM.

Le phosphure de barium est brun ; il a un éclat métallique ; à l'air, il répand une odeur alliacée, due à l'action de l'humidité atmosphérique qui produit des traces d'hydrogène phosphoré. Ce corps, tel qu'on l'obtient, est toujours un mélange de phosphate et de phosphure ; pour le préparer, on introduit dans un tube fermé à la lampe à l'une de ses extrémités, et rétréci à 2 centimètres du fond, un morceau de phosphore ; le tube est courbé à l'endroit rétréci sous un angle de 45°. On emplit le reste du tube avec de la baryte caustique en petits fragments. Le tube a un diamètre de 1 centimètre, et doit être en verre vert. On le pose sur une grille horizontale, et l'on chauffe la partie qui contient la baryte (*fig.* 229). Quand elle est à la chaleur rouge, on chauffe la portion qui contient le phosphore pour le réduire en vapeur qui passe sur la baryte et produit la réaction.

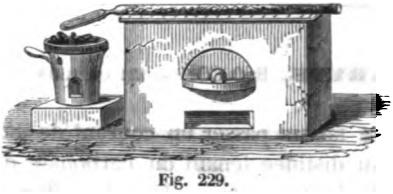


Fig. 229.

PHOSPHATE DE BARYTE, $(BaO)^2\ HO,PO^5 = 235$ ou 2928,5.

Le phosphate neutre de baryte est presque aussi insoluble que le sulfate ; car, selon M. Bischof, il faut 20500 parties d'eau pour en dissoudre 1 de ce sel. Cependant, quand on le prépare, ce qui se fait par double décomposition, le précipité a une apparence cristalline ; ce sel est soluble dans l'acide nitrique étendu d'eau, et en général dans les acides qui forment des sels solubles avec la baryte. Il est sans usages et est composé de :

Baryte.	65,53
Eau.	3,85
Acide phosphorique.	30,62
	100,00

Digitized by Google

La baryte forme en outre, avec l'acide phosphorique, d'autres combinaisons qui correspondent aux divers phosphates des autres bases. Le phosphate neutre se combine avec le nitrate, de la même manière que le sulfate.

PHOSPHITE DE BARYTE, $(BaO)^2\ HO,PO^3 = 228$ ou 2841.

Le phosphite de baryte est insoluble et s'obtient par double décomposition. Cependant, malgré cette insolubilité, le précipité ne se forme que très-lentement. Ce phénomène se présente souvent, comme si une force d'inertie empêchait la réaction de s'opérer, réaction que l'on facilite toujours par l'agitation : en se déposant, il prend une apparence cristalline ; la chaleur le décompose comme tous les phosphites ; il reste du phosphate. Il est sans usages.

HYPOPHOSPHITE DE BARYTE, $BaO,\ (HO)^2\ PO = 135$ ou 1483.

L'hypophosphite de baryte cristallise en prismes très-nets, d'un éclat nacré ; ils sont flexibles ; ils contiennent 1 équivalent d'eau de cristallisation qu'ils peuvent perdre à + 100°, et ils retiennent à cette température 2 autres équivalents d'eau de constitution qu'ils peuvent perdre à une température plus élevée, mais en se décomposant comme tous les hypophosphites, en dégageant de l'hydrogène phosphoré et laissant du phosphate. Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphoreux à la dissolution d'hypophosphite de baryte, les cristaux que l'on obtient sont des lames carrées qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation, mais seulement 2 équivalents d'eau de constitution : c'est de l'hypophosphite neutre, composé comme les cristaux précédents chauffés à + 100°. L'acide hypophosphoreux que l'on a ajouté, qui reste dans l'eau mère, a retenu l'équivalent d'eau de cristallisation qui se serait combinée au sel, s'il n'y avait pas eu d'acide.

On obtient ce sel en traitant le phosphure de barium par l'eau, ou en faisant bouillir de l'hydrate de baryte avec du phosphore. C'est au moyen de ce sel que l'on obtient l'acide hypophosphoreux en

Digitized by Google

le décomposant par l'acide sulfurique. Le sel sec est composé de :

Baryte.	57,00
Eau.	13,33
Acide phosphoreux.	29,67
	100,00

ARSÉNIATE DE BARYTE, $(BaO)^3, AsO^5 = 269$ ou 3353,5.

L'arséniate neutre est un peu soluble; il cristallise confusément en écailles, qui contiennent 4 équivalents ou 11,8 pour 100 d'eau; on l'obtient par double décomposition; il ne faut pas trop le laver, parce que tout se dissout; il se combine avec un second équivalent d'acide et forme un biarséniate BaO,AsO^5, très-soluble, qui se prend en masse cristalline. L'arséniate neutre est composé de :

Baryte.	57,24
Acide arsénique.	42,76
	100,00

La baryte forme aussi un arséniate basique de la formule $(BaO)^3, AsO^5$.

L'arséniate neutre peut se combiner avec un équivalent d'ammoniaque et produire un sel dans lequel l'ammoniaque joue le rôle du troisième équivalent de baryte de l'arséniate basique. Sa formule est $(BaO)^2, NH^4O,AsO^5$.

L'arsénite de baryte est un sel insoluble, qui s'obtient par double décomposition.

CYANURE DE BARIUM, $BaCy = 95$ ou 1183.

Le cyanure de barium est peu soluble; il a une réaction alcaline : l'acide carbonique de l'air le décompose peu à peu; on peut l'obtenir directement.

SULFOCYANURE DE BARIUM, BaS,CyS ou Ba,CyS^2.

Ce sel est très-soluble; il cristallise. Les cristaux renferment 2 équivalents d'eau : ce sont des aiguilles brillantes, qui contiennent 2 équivalents ou 12,41 pour 100 d'eau; il attire un peu l'humidité

Digitized by Google

de l'air. Quand on le chauffe au rouge, il fond, et par le refroidissement il se prend en masse dont la cassure est cristalline; on l'obtient en chauffant un mélange de ferrocyanure de barium et de soufre.

STRONTIUM, Sr = 44 ou 548.

Le strontium, découvert par H. Davy comme tous les métaux précédents, n'avait été préparé qu'en quantité trop faible pour que ses propriétés fussent bien connues. M. Mathiessen l'a obtenu depuis quelque temps par la voie électrique aussi, mais plus en grand, ce qui lui a permis de le mieux faire connaître : il est d'un beau jaune de laiton clair; sur la pierre de touche il laisse un trait brillant jaune d'or, qui ne tarde pas à prendre une teinte rouge par suite d'une oxydation superficielle; on peut le réduire en lames; il est très-ductile : sa densité est 2,542. M. Mathiessen n'a pas indiqué la température de sa fusion. Il décompose vivement l'eau, même à froid; il brûle avec une flamme blanche éclatante dans l'oxygène, le chlore, les vapeurs de brome, d'iode et de soufre. Il résulte des expériences de ce chimiste qu'il serait électro-négatif par rapport au calcium, ce qui est en opposition avec ce que l'on pouvait prévoir. Ce métal tire son nom de Strontian, en Angleterre, où ses combinaisons furent trouvées pour la première fois.

Le strontium se trouve dans la nature seulement à l'état de combinaisons salines, principalement de sulfate et de carbonate.

OXYDE DE STRONTIUM ou STRONTIANE, SrO = 52 ou 648.

Le strontium forme deux combinaisons avec l'oxygène : le protoxyde, ou strontiane, offre autant d'analogie avec la baryte que la potasse avec la soude; souvent ces deux bases sont associées dans les minéraux qui les contiennent; soupçonnée par Crawford et Cruikshank, elle fut définitivement découverte par Klaproth. Elle ne se trouve jamais libre dans la nature : c'est une base trop énergique. On la prépare comme la baryte en décomposant son nitrate par la chaleur, et elle se présente de même sous l'aspect d'une masse poreuse boursouflée. On pourrait cependant l'obtenir au moyen

Digitized by Google

de son carbonate, qui est plus facilement décomposable que celui de baryte. Cependant, pour faciliter la décomposition, il vaut mieux mêler le carbonate avec du charbon.

Les propriétés de la strontiane sont sensiblement les mêmes que celles de la baryte : sa densité est un peu plus faible ; sa saveur est moins âcre : elle est caustique ; elle est soluble dans l'eau plus à chaud qu'à froid. Une dissolution saturée bouillante laisse déposer par le refroidissement un hydrate qui cristallise ; ces cristaux contiennent 10 équivalents ou 62,5 pour 100 d'eau. Lorsqu'on chauffe cet hydrate, il perd peu à peu son eau, et au rouge il fond en en retenant seulement 1 équivalent qu'il ne peut perdre qu'à la chaleur blanche. La dissolution aqueuse est nommée *eau de strontiane*. La strontiane ne sert que dans les laboratoires ; elle est composée de :

Strontium.	84,55
Oxygène.	15,45
	100,00

BIOXYDE DE STRONTIANE SrO^2 = 60 ou 748.

Le bioxyde de strontium n'a encore été obtenu qu'en traitant l'eau de strontiane par l'eau oxygénée ; il se dépose sous forme de paillettes brillantes un peu nacrées. On n'a pas essayé de le préparer par l'action directe de l'oxygène sur la strontiane chauffée au rouge naissant. Il est sans usages.

CARACTÈRES DES SELS DE STRONTIANE.

Les sels de strontiane sont précipités par l'acide sulfurique et les sulfates ; ils ne le sont pas par l'ammoniaque pure. Ces deux caractères leur sont communs avec ceux des sels de baryte. Ils en sont distingués par les suivants : l'acide hydrofluosilicique n'y produit pas de précipité ; le chromate de potasse n'en produit pas davantage. Ces sels ne sont pas vénéneux.

Les sels de strontiane colorent la flamme de l'alcool ou d'une bougie en rouge. Pour faire cet essai, on humecte un morceau de coton avec un sel de strontiane ; on verse de l'alcool dessus, et on l'enflamme, ou bien on met un peu de ces sels en poudre sur la mèche d'une bougie.

Digitized by Google

NITRATE DE STRONTIANE, $SrO,NO^5 = 106$ ou 1323.

Le nitrate de strontiane cristallise de deux manières. Quand on laisse refroidir lentement une dissolution saturée à chaud, on obtient des octaèdres qui ne sont pas transparents, mais seulement translucides et anhydres, comme ceux de nitrate de baryte. Dans cet état il décrépite par la chaleur; lorsque la dissolution n'est saturée qu'à moitié, le sel prend la forme de prismes obliques terminés par des pointements, volumineux, transparents, qui contiennent 5 équivalents ou 30 pour 100 d'eau; exposés à l'air, ils s'effleurissent; si on les chauffe, ils fondent dans leur eau de cristallisation : 100 parties d'eau en dissolvent 20, à la température ordinaire, et 200 à la température de l'ébullition. Il est insoluble dans l'alcool anhydre. C'est au moyen de ce sel que l'on prépare la strontiane anhydre : on l'obtient en décomposant le sulfure par l'acide nitrique. Ce sel n'a que peu d'emploi dans les laboratoires; les artificiers s'en servent pour obtenir des feux rouges par un mélange de nitrate de strontiane, de chlorate de potasse, de fleur de soufre et de noir de fumée. Il est composé de :

Strontiane.	49
Acide nitrique.	51
	100

NITRITE DE STRONTIANE, $SrNO^3 = 90$ ou 1123.

Le nitrite de strontiane est soluble et cristallisable; les cristaux sont inaltérables à l'air; il se décompose par la chaleur, comme le nitrate, et laisse la strontiane anhydre.

CHLORURE DE STRONTIUM, $SrCl = 79,5$ ou 9912.

Ce sel cristallise en aiguilles prismatiques qui contiennent 6 équivalents ou 40,5 pour 100 d'eau; il est un peu hygrométrique. Par la chaleur ces cristaux perdent leur eau, puis le chlorure reste anhydre. Il est entièrement soluble : 100 parties d'eau dissolvent 133 parties de chlorure à froid, et presque en toute proportion à chaud; il est très-soluble dans l'alcool même anhydre : ce qui donne

Digitized by Google

un moyen de séparer la baryte de la strontiane. On le prépare en décomposant le sulfure de strontium par l'acide chlorhydrique. Il est composé de :

Strontium.	55,35
Chlore.	44,65
	100,00

CHLORATE DE STRONTIANE, SrO,ClO^5 = 127,5 ou 1591,2.

Ce sel cristallise en pyramides anhydres; il est hygrométrique, très-soluble dans l'eau et l'alcool; on le prépare comme celui de baryte. Il est composé de :

Strontiane.	40,78
Acide chlorique. . . .	59,22
	100,00

Le perchlorate cristallise en prismes déliquescents, très-solubles dans l'eau et l'alcool. Le chlorite cristallise en aiguilles déliquescentes.

BROMURE DE STRONTIUM, SrBr = 122,3 ou 1526,3.

Le bromure de strontium cristallise comme le chlorure et contient de même 6 équivalents ou 30,7 pour 100 d'eau, qu'ils perdent par la chaleur; il est très-soluble dans l'eau et un peu dans l'alcool. Il est composé de :

Strontium.	36
Brome.	64
	100

BROMATE DE STRONTIANE, SrO,BrO^5 = 170,3 ou 2126,3.

Le bromate de strontiane cristallise en prismes, contenant 2 équivalents d'eau; inaltérable à l'air. 100 parties d'eau en dissolvent 33 à la température ordinaire. Il est composé de :

Strontiane.	31,12
Acide bromique.	68,88
	100,00

Digitized by Google

IODURE DE STRONTIUM, SrI = 169,3 ou 2126,2.

Le chlorure et le bromure de strontium ne sont pas décomposés par la chaleur, même au contact de l'air; mais l'iodure dans ces dernières conditions se décompose : le strontium absorbe l'oxygène et l'iode se dégage; pour ne pas l'altérer, il faut le chauffer en vase clos. Il est très-soluble; il peut cependant cristalliser ; il est composé de :

Strontium.	26
Iode.	74
	100

IODATE DE STRONTIANE, SrO,IO^5 = 217,3 ou 2726,2.

Cet iodate est à peine soluble : il peut cristalliser en petits octaèdres qui contiennent 6 équivalents ou 19,85 pour 100 d'eau. On l'obtient par double décomposition. Si les dissolutions de chlorure de strontium et d'iodate de soude qui servent à l'obtenir sont bouillantes, il se précipite en poudre qui ne contient alors que 1 équivalent ou 3,96 pour 100 d'eau.

FLUORURE DE STRONTIUM, SrFl = 62 ou 787,8.

Le fluorure de strontium est très-peu soluble dans l'eau, et peut être obtenu par double décomposition : il est sous forme de poudre blanche; il est composé de :

Strontium.	70,9
Fluor.	29,1
	100,0

SILICOFLUORURE DE STRONTIUM, $3(SrFl) + 2(SiFl^3)$.

Ce sel est soluble, surtout quand l'eau contient un petit excès d'acide hydrofluosilicique. Cette propriété offre un moyen facile et sûr de séparer la strontiane de la baryte; sa dissolution donne par l'évaporation d'assez gros cristaux prismatiques terminés par un

Digitized by Google

biseau ; ils contiennent de l'eau de cristallisation ; on peut l'obtenir en traitant le carbonate de strontiane par l'acide hydrofluosilicique.

SULFURE DE STRONTIUM, = 60 ou 748.

Le strontium forme autant de sulfures que le barium et se prépare de la même manière. On ne se sert que du monosulfure, pour préparer le nitrate et le chlorure : il est phosphorescent et répand dans l'obscurité une lumière rougeâtre. Il est composé de :

Strontium	73,13
Soufre.	26,87
	100,00

SULFATE DE STRONTIANE, SrO, SO^3. = 92 ou 1148.

Le sulfate de strontiane se trouve dans la nature souvent en très-beaux cristaux incolores : sa forme primitive est un prisme rhomboïdal droit, présentant des modifications du même ordre que celles du sulfate de baryte ; quelquefois il est en aiguilles, en masses fibreuses ; quelquefois il est mêlé de carbonate de chaux : c'est cette dernière variété que l'on trouve en grande quantité, en rognons disséminés, dans une marne, à Montmartre, au mont Valérien, etc. Les plus belles variétés viennent de Catholica en Sicile ; souvent il est accompagné de soufre natif; sa densité est 3,6 ; il est blanc, gris, ou bleu ; il est presque insoluble dans l'eau, qui n'en dissout que $\frac{1}{2500}$; sa solubilité est plus grande dans l'eau chargée de chlorure de sodium ; par le chalumeau on le fond en un émail blanc ; mêlé avec le carbonate de soude, on obtient, à la température rouge, une combinaison qui fond facilement et se prend par le refroidissement en une masse dure, nacrée. Il est composé de :

Strontiane.	56,52
Acide sulfurique. . .	43,48
	100,00

Le sulfate de strontiane n'est employé que pour préparer le sulfure, puis les divers sels de cette base.

Digitized by Google

SULFITE DE STRONTIANE, $SrO\ SO^2$=. 84 ou 1048.

Le sulfite de strontiane est blanc, insoluble dans l'eau ; il se dissout quand on fait passer dans l'eau qui le tient en suspension un courant d'acide sulfureux, et donne un bisulfite qui peut cristalliser : le sulfite neutre s'obtient par double décomposition ; il est composé de :

Strontiane	61,9
Acide sulfureux.	38,1
	100,0

HYPOSULFATE DE STRONTIANE. SrO, S^2O^5 = 124 ou 1548.

Ce sel cristallise en grosses lames hexagonales qui contiennent 4 équivalents ou 22,5 pour 100 d'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 25 à + 16°, et 66 à la température de l'ébullition. On le prépare comme celui de baryte.

CARBONATE DE STRONTIANE, SrO, CO^2 = 74 ou 923.

On trouve ce sel cristallisé dans la nature : sa forme primitive est un rhomboèdre obtus ; on le trouve plus ordinairement en prisme, à 6 pans ; il est blanc, gris ou verdâtre ; sa densité est 3,65 ; sa poussière est phosphorescente, quand on la projette sur des charbons rouges ; il fond au chalumeau, en colorant la flamme en pourpre ; il est soluble dans l'acide nitrique un peu étendu d'eau, en produisant une faible effervescence. On peut facilement l'obtenir par double décomposition ; il est presque insoluble ; l'eau bouillante en prend $\frac{1}{1050}$. Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau froide qui le tient en suspension, il se dissout, et par l'évaporation de la dissolution le carbonate neutre se reproduit, parce que l'acide carbonique se dégage petit à petit, et il cristallise en aiguilles.

Il est sans usages : le carbonate naturel est trop rare jusqu'ici pour être employé pour la préparation des sels ; il est composé de :

Strontiane	70,27
Acide carbonique.	29,73
	100,00

Digitized by Google

BORATES DE STRONTIANE.

On connaît le borate neutre $SrO, 2 BO^3$, très-peu soluble même dans l'eau bouillante, il a une réaction alcaline, est fusible, on l'obtient par double décomposition; on connaît aussi un sexborate $SrO, 6 BO^3$, peu soluble, mais plus cependant que le précédent, et fusible comme lui.

PHOSPHATE DE STRONTIANE, $(SrO)^2 HO,PO^5$. = 133 ou 1660,5.

Ce sel est le phosphate neutre; il est insoluble dans l'eau, fusible au chalumeau; il est alors phosphorescent; les acides le dissolvent quand ils peuvent produire des sels solubles avec la strontiane; les alcalis ne le décomposent pas; on l'obtient par double décomposition; il est composé de :

Strontiane	39,10
Eau.	6,77
Acide phosphorique . .	54,13
	100,00

PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE STRONTIANE.

Ces deux sels sont sans importance : le premier est insoluble quand il est neutre, et s'obtient facilement, soit par double décomposition, soit en traitant le carbonate par l'acide phosphoreux. Le second est très-soluble et cristallise difficilement; on l'obtient en traitant le phosphure de strontium par l'eau.

L'arséniate et l'arsénite sont semblables à ceux de baryte.

Le cyanure n'est pas connu. Le sulfocyanure cristallise confusément; il est hygrométrique.

CALCIUM, Ca = 20 ou 250.

Le calcium est un des corps les plus abondants dans la nature, mais toujours à l'état de combinaison saline, surtout avec les acides carbonique, sulfurique, phosphorique, silicique, etc. Le métal ne peut être obtenu que par voie électrique, comme les autres métaux de ce groupe; il est blanc d'argent, très-éclatant; sa densité est 1,584

Digitized by Google

selon M. Bunsen, qui l'a obtenu en quantité assez considérable pour l'étudier mieux qu'on n'avait pu le faire jusqu'ici; il absorbe très-facilement l'oxygène de l'air. A l'état métallique il est sans aucune importance; mais quelques-unes de ses combinaisons sont, au contraire, d'un usage très-fréquent, et sous ce point de vue c'est un des corps les plus importants que l'on connaisse.

OXYDE DE CALCIUM ou CHAUX, $CaO = 28$ ou 350.

La chaux est de tous les oxydes métalliques le plus abondant; c'est une base trop énergique pour se trouver à l'état de liberté : elle fait partie des os des animaux vertébrés, à l'état de phosphate et de carbonate. A l'état de carbonate mêlé de traces de phosphate, elle constitue les coquilles des mollusques, le test des crustacés; on la trouve aussi dans les végétaux, mais principalement combinée avec l'acide carbonique; elle fait partie de terrains et souvent en constitue, à elle seule, les marbres saccharoïdes et autres, des albâtres, les calcaires qui servent aux constructions, à la fabrication de la chaux, la craie; avec l'acide sulfurique elle constitue le gypse ou pierre à plâtre, etc.

La chaux est blanche quand elle est pure, sa densité est 2,3. Elle n'est pas poreuse comme la baryte et la strontiane, parce qu'elle est toujours obtenue par la calcination du carbonate, qui est infusible; elle est infusible elle-même; elle est inodore; sa saveur est très-caustique; elle a une réaction fortement alcaline; elle a une grande affinité pour l'eau : si on la laisse exposée à l'air humide, elle absorbe l'eau, et se réduit en poudre impalpable qui est un hydrate contenant 1 équivalent ou 24,23 pour 100 d'eau. Si l'air peut se renouveler librement, la chaux délitée est alors un mélange d'hydrate et de carbonate dont la formule est $CaO, HO + CaO, CO^2$, au bout d'un temps un peu long, parce que la proportion d'acide carbonique de l'air est très-faible. Quand on l'humecte, elle s'échauffe fortement, produit un sifflement, et se réduit de même en poudre. La chaux anhydre est nommée *chaux vive;* quand on l'a délitée au moyen de l'eau, on la nomme *chaux éteinte*. Si, au lieu d'humecter seulement la chaux on la plonge dans l'eau de manière à ce qu'elle soit baignée, elle s'éteint de même avec une production de chaleur capable de mettre cette eau en ébullition; et lorsque la chaux est en grande quantité et seulement fortement humectée, la température s'élève au

Digitized by Google

point de pouvoir enflammer la poudre. Souvent, des charrettes chargées de chaux étant surprises par la pluie, la chaleur est devenue assez forte pour y mettre le feu.

La chaux est soluble dans l'eau, et, d'après les expériences de Dalton, plus à froid qu'à chaud; mais cette solubilité est très-faible : il faut 500 parties d'eau froide et plus de 1,200 d'eau bouillante pour en dissoudre 1 de chaux : cette dissolution est nommée *eau de chaux* et sert souvent comme réactif; exposée au contact de l'air, elle absorbe l'acide carbonique, et la surface du liquide se recouvre d'une pellicule de carbonate de chaux qui se brise par l'agitation et tombe au fond; une nouvelle couche se produit, et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la chaux soit convertie en carbonate. Si l'on soumet l'eau de chaux à l'évaporation, à l'abri du contact de l'air, comme dans une cornue, la chaux cristallise, à l'état d'hydrate, en aiguilles qui se forment beaucoup mieux sous le vide sec : on y reconnaît alors la forme de prismes hexaèdres qui contiennent certainement une certaine proportion d'eau de cristallisation, mais qui n'a pas été déterminée. La chaux délayée dans l'eau porte le nom de *lait de chaux* et sert souvent pour absorber l'acide carbonique ou d'autres gaz acides que l'on ne veut pas laisser se dégager librement dans les laboratoires.

La chaux est employée aussi dans les laboratoires comme réactif : dans quelques cas il faut qu'elle soit parfaitement pure et préparée avec des soins particuliers; nous ne parlerons que plus loin de ses usages dans les arts, et de sa préparation en grand. On peut obtenir de la chaux sensiblement pure en chauffant au rouge blanc, jusqu'à décomposition complète, la variété de carbonate de chaux nommée *spath d'Islande* qui est transparent et incolore : on le place dans un creuset de platine, placé lui-même dans un creuset de terre, pour préserver le platine de l'action des cendres, etc., qui pourraient l'altérer; mais il est préférable d'employer du carbonate de chaux artificiel pur, que l'on peut obtenir en dissolvant du carbonate de chaux naturel dans l'acide nitrique étendu d'eau. On doit mettre un excès de carbonate de chaux et laisser agir tant qu'il se dégage des bulles d'acide carbonique; on décante la dissolution dans un matras, on y ajoute un peu de chaux éteinte, et l'on fait bouillir. Cette chaux précipite les oxydes métalliques mêlés à la chaux, tels que magnésie qui s'y trouve souvent, alumine, oxydes de fer, de manganèse; la liqueur, filtrée ensuite et évaporée à siccité, doit être calcinée au rouge pour décomposer le nitrate. On peut aussi traiter la dissolution par le carbonate d'ammoniaque pur; il se forme du nitrate d'ammonia-

Digitized by Google

que soluble et du carbonate de chaux pur qui se dépose, qu'on lave sur un filtre, et que l'on décompose dans le creuset de platine. Dans la plupart des cas, c'est de la chaux grasse du commerce que l'on se sert. Cette chaux, qui est ordinairement fabriquée dans des fours à cuisson continue, dans lesquels la pierre à chaux est mêlée avec le combustible, est alors souvent recouverte des cendres des combustibles, et contient ainsi des chlorures et des sulfates; on peut la purifier convenablement, pour la plupart des besoins des laboratoires, en l'éteignant et la lavant ensuite sur une toile avec de l'eau de rivière d'abord, puis de l'eau distillée jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus par le nitrate acide d'argent ni par le chlorure acide de barium. L'hydrate purifié de cette façon peut être ensuite séché, puis calciné au rouge; on obtient ainsi de la chaux vive très-divisée et suffisamment pure. La chaux sert quelquefois à faire des luts très-solides : pour cela on mêle la chaux en poudre, soit avec du blanc d'œuf, soit avec du fromage blanc, qui est de la caséine assez pure.

La médecine en fait quelquefois usage : ainsi à l'état d'eau de chaux pour le traitement d'ulcères, de la teigne, et en injection, dans des cas d'uréthrite chronique. Le docteur Trousseau prépare, pour le traitement de la diarrhée chez les enfants, un sirop composé de :

Sirop de sucre.	15
Eau.	10
Chaux vive	2

On éteint la chaux dans les 10 d'eau. On fait bouillir le sirop, on y ajoute le lait de chaux peu à peu; on filtre à l'étuve; on pèse, et l'on ajoute du sirop pour compléter 40 grammes.

Pour la teigne on fait une pommade composée de :

Soude du commerce.	6 décigrammes.
Chaux éteinte en poudre. . .	4 grammes.
Axonge	220 grammes.

Pour l'employer, on coupe les cheveux, on détache les croûtes au moyen de cataplasmes, on savonne le cuir chevelu; on répète cette opération pendant 6 jours, puis on frictionne avec cette pommade.

FABRICATION INDUSTRIELLE DE LA CHAUX.

On distingue dans les arts trois espèces de chaux, qui sont désignées par les noms de *chaux grasse*, *chaux maigre* et *chaux hydraulique*.

Digitized by Google

Ces diverses espèces de chaux présentent des caractères particuliers dépendant de propriétés spéciales dues à leur composition, qui est très-différente.

Chaux grasses. Elles sont produites par les pierres à chaux ou *calcaires* les plus purs : elles absorbent facilement l'eau, se délitent rapidement et fusent; leur volume devient presque trois fois plus considérable. C'est l'hydrate de chaux obtenu avec les chaux grasses qui sert dans les arts, comme dans les laboratoires, à enlever l'acide carbonique à la potasse et à la soude pour les rendre caustiques et propres à fabriquer les savons, à décomposer les sels ammoniacaux pour en dégager l'ammoniaque, à préparer le savon de chaux dont on extrait ensuite les acides gras en saturant la chaux par de l'acide sulfurique; elle sert aussi à absorber l'acide carbonique des gaz d'éclairage, celui qui se dégage dans les galeries de mines, les puits, les caves, quelquefois pour le lessivage des chiffons pour le papier, la défécation du jus de betterave, la purification du camphre, le raffinage du sucre, la préparation des acides acétique, tartrique, citrique, la conservation des œufs, moyen excellent qu'un journal anglais vient de publier comme nouveau, et qui est pratiqué en France depuis quarante ans au moins; enfin à une grande quantité d'autres usages qui seront cités en temps et lieu; le chaulage des grains. Mais les usages qui en absorbent la plus grande quantité sont: la fabrication des mortiers pour les constructions, et l'agriculture, soit pour la confection de composts, soit pour l'amendement des terres : on jugera de cette dernière importance par la consommation qui en est faite, pour ce dernier usage, dans le seul département de la Mayenne, qui est de plusieurs millions d'hectolitres, application par laquelle les produits de ce département ont triplé depuis vingt-cinq ans. Souvent on la délaye en bouillie claire pour recouvrir les murailles, dans le but de détruire, surtout dans les pays chauds, comme en Algérie, les insectes qui se nichent dans les crevasses des murs : cet enduit absorbe, peu à peu l'acide carbonique de l'air, et acquiert ainsi une assez grande dureté.

Chaux maigres. Ces chaux sont produites par des calcaires magnésiens : elles contiennent souvent de 20 à 25 pour 100 de magnésie; elles diffèrent des chaux grasses en ce qu'elles absorbent l'eau plus difficilement, ne se délitent que lentement, et n'augmentent pas sensiblement de volume par leur extinction : quand on les arrose avec de l'eau, elles ne fusent pas comme les chaux grasses. Elles peuvent servir à quelques-uns des usages pour lesquels on emploie la chaux

Digitized by Google

grasse; ainsi pour les mortiers elle est moins avantageuse, en ce qu'elle n'augmente pas de volume. Il paraît que son usage prolongé pour l'amendement des terres finit par les rendre improductives, c'est au moins ce que l'on a cru remarquer dans le département de la Sarthe, où les chaux magnésiennes sont très-abondantes, et y sont employées à fabriquer en grand du sulfate de magnésie.

Toutes les fois que l'on a le choix entre les chaux maigres ou grasses, ce sont toujours ces dernières que l'on doit préférer.

Chaux hydrauliques. Les chaux que l'on nomme ainsi ont la propriété de se solidifier sous l'eau, et de résister à son action avec plus ou moins d'énergie: elles doivent cette propriété à la composition de la pierre qui la produit, et qui est toujours un calcaire plus ou moins argileux; plus la proportion d'argile est considérable dans certaines limites, plus l'hydraulicité est grande.

Ces chaux ne fusent pas quand on les met en contact avec l'eau; elles n'augmentent pas sensiblement de volume; c'est aux beaux travaux de M. Vicat qu'on doit la découverte des causes auxquelles sont dues les propriétés remarquables de ce produit; ses effets sont dus à des réactions intimes et compliquées, dont l'explication est rendue plus facile depuis les analyses de ces diverses chaux et des calcaires qui les produisent, et qui ont été faites par M. Berthier.

Ces chaux ont une immense importance pour la fabrication des mortiers destinés aux constructions sous l'eau, mais on ne doit jamais s'en servir dans les autres applications, pour lesquelles on se sert des chaux grasses ou maigres.

Lorsque la quantité d'argile contenue dans les calcaires dépasse certaines limites, que nous détaillerons en parlant des mortiers à la fin de cet article, ce ne sont plus des chaux hydrauliques, mais des ciments connus sous les noms de ciments romain, Parker, de Pouilly, de Vassy, etc.

FABRICATION DE LA CHAUX.

La chaux se fabrique par trois procédés: 1° par des fours à cuisson intermittente; 2° par des fours à cuisson continue; 3° en meules: ce dernier procédé donne une chaux d'une qualité supérieure, mais on ne peut en obtenir ainsi que des quantités très-faibles, et il n'est praticable que dans le cas où l'on n'a pas de fours à chaux dans le voisinage, car on est obligé de vendre cette chaux plus cher.

La cuisson de la chaux s'opère avec des précautions particulières

Digitized by Google

lorsqu'elle est hydraulique, il faut que la température soit assez élevée pour décomposer le carbonate de chaux, mais pas assez pour que la chaux qui en résulte puisse se combiner avec l'argile; il se produirait, dans ce cas, un silicate double de chaux et d'alumine, qui ne pourrait être d'aucun usage. Il faut donc, pour cuire les calcaires argileux, moins de chaleur que pour les chaux grasses ou maigres; on y parvient en diminuant les foyers, si les fours en sont pourvus, ou en employant moins de combustibles, si ce dernier se trouve mêlé avec la pierre à chaux.

PIERRES A CHAUX.

Les pierres à chaux grasses ne sont jamais composées uniquement de carbonate de chaux, à moins que ce ne soit du carbonate de chaux cristallisé limpide, comme le spath d'Islande; elles contiennent toujours des traces plus ou moins fortes de magnésie, d'oxyde de fer, d'argile; voici la composition de quelques-unes, dont les analyses sont dues à M. Berthier :

	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Argile, etc.
Calcaire grossier de Paris.....	98,5	»	1,5
Calcaire de Château-Landon....	97,0	2,0	1,0
Calcaire de Saint-Jacques (Jura).	96,5	2,0	1,5

Ces trois calcaires donnent des chaux très-grasses.

	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Carbonate de fer.	Argile.
Calcaire qui forme le toit de la mine de fer de la Voûte (Ardèche).....	95,0	1,3	1,5	2,2
Calcaire de Lagneux (Ain).....	94,0	1,6	»	3,9
Calcaire d'eau douce de Vichy.....	87,2	10,0	»	2,8

Les deux premiers de ces calcaires donnent des chaux grasses; la troisième donne une bonne chaux qui n'est que moyennement grasse, et commence à passer à la pierre à chaux maigre. Cette dernière analyse montre qu'au-dessous de 90 pour 100 de carbonate de chaux pur, une pierre à chaux quelconque n'est plus grasse.

Les pierres à chaux maigres contiennent toujours une beaucoup plus grande quantité de carbonate de magnésie, de fer, etc., et

Digitized by Google

presque jamais d'argile, comme le montrent les deux analyses suivantes :

	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Carbonate de fer.	Carbonate de fer.	Oxyde de fer.
Calcaire des environs de Paris.....	74,5	23,0	»	»	1,2
Calcaire de Villefranche (Aveyron).	60,9	30,3	3,0	6,0	»
Dolomie des Alpes.....	53,5	43,4	»	»	2,4
Dolomie de Schirmeck (Vosges)...	52,4	41,7	2,2	»	2,2

Les pierres à chaux hydrauliques ne contiennent que peu de carbonate de magnésie; celles qui produisent des chaux moyennement hydrauliques ont donné à M. Berthier les résultats suivants :

	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Carbonate de fer.	Argile.
Calcaire de Chaulnay, près Mâcon.	89,2	3,0	»	7,8
Calcaire de Saint-Germain (Ain)..	85,8	0,4	6,2	7,6
Calcaire de Bigna.....	83,0	2,0	»	15,0

Il est évident, d'après ces analyses, qu'une chaux est en général d'autant plus hydraulique qu'elle contient plus d'argile. Cependant la chaux produite par le calcaire de Nîmes, dont on verra l'analyse plus loin, et qui ne contient que 13,4 d'argile, est plus hydraulique que celle de Bigna, qui en contient 15. Il est probable, s'il n'y a pas erreur, que cette anomalie apparente provient de la composition et surtout de la constitution de l'argile qui se trouve dans ces deux calcaires, composition qui n'a pas été déterminée par l'analyse.

CALCAIRES DONNANT DES CHAUX TRÈS-HYDRAULIQUES.

	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Carbonate de fer.	Argile.
Calcaire des environs de Nîmes..	82,5	4,0	»	13,4
Calcaire de Senonches.....	80,0	1,5	»	18,5
Calcaire de Lezoux (Puy-de-Dôme).	72,5	4,5	»	23

Lorsque la proportion d'argile devient plus considérable, les calcaires ne donnent plus seulement des chaux hydrauliques, mais des ciments naturels qui peuvent prendre, sans addition, une grande dureté quand ils sont immergés. Quelquefois l'argile est en partie remplacée par un silicate de magnésie qui produit le même

Digitized by Google

effet que le silicate d'alumine, comme on peut le voir par l'une des analyses suivantes :

	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Carbonate de fer.	Carbonate de manganèse.	Argile.	Eau.
Ciment Parker.....	65,7	0,5	6,0	1,9	24,6	1,3
Ciment de Pouilly (Côte-d'Or).	57,2	3,6	6,6	»	25,2	7,4
Ciment de Matala (Suède).....	66,8	»	3,5	»	29,5	»
Calcaire marneux d'Argenteuil.	63,0	4,0	»	»	27,0	6,0

Les résultats de ces analyses, qui sont toutes dues à M. Berthier, montrent qu'il y a certaines limites entre lesquelles se trouvent comprises les chaux, soit grasses, soit hydrauliques, et les ciments. Les pierres qui, dans chaque série, ont le maximum d'argile sont désignées sous le nom de chaux ou ciments *limites*. Les chaux cessent d'être réellement grasses quand elles contiennent plus de 6 pour 100 d'argile. Les pierres à chaux hydraulique ont pour limite 22 pour 100 d'argile, et les pierres à ciment sont *limites* quand elles en renferment 60 pour 100. On ne connaît pas de pierre à ciment qui ait cette dernière proportion, au delà de laquelle la pierre ne donne plus de ciment par sa calcination, mais une substance qui sert à la fabrication des mortiers, et dont nous parlerons en traitant de ces derniers, sous le nom de *pouzzolanes artificielles*.

FABRICATION DES CHAUX.

Chaux grasses. Les chaux s'obtiennent dans des fours dont la forme et les dimensions varient selon l'importance possible de la fabrication et la nature des combustibles dont on peut disposer. Quand le débit de la chaux est peu abondant, la fabrication se fait toujours par des fours à cuisson intermittente ; pour avoir les chaux grasses, on emploie les calcaires les plus purs, et l'on doit s'assurer avant tout de leur composition ; ce sont souvent des marbres, des calcaires compactes, quelquefois très-coquilliers, et même la craie.

On peut faire une analyse suffisamment exacte des calcaires par un moyen très-simple : un poids déterminé du calcaire pulvérisé est traité par de l'acide chlorhydrique très-étendu d'eau ou du vinaigre ordinaire, que l'on verse sur le calcaire délayé avec un peu d'eau ; on met un excès de l'acide, qu'on laisse agir tant qu'il y a dégagement d'acide carbonique ; on chasse l'excès d'acide en évaporant doucement presque jusqu'à siccité, et l'on reprend par l'eau pour filtrer : le filtre retient l'argile, qu'on lave avec soin, et que

Digitized by Google

l'on dessèche à l'étuve au bain-marie pour la peser; puis on la calcine au rouge sombre, pour lui faire perdre son eau de combinaison, que l'on dose en pesant de nouveau. On sait par là, connaissant la limite des pierres à chaux grasses, si la pierre est de qualité convenable.

La dissolution doit être traitée ensuite par l'eau de la chaux, dans le but de rechercher si le calcaire contient du carbonate de magnésie, dont une proportion supérieure à 4 pour 100 donnerait une chaux maigre : c'est de la magnésie que l'on obtient par la calcination du précipité obtenu par la chaux; il faut la transformer par le calcul en carbonate de cette base; 10 de magnésie correspondent à 21 de carbonate. La chaux ne précipite pas la magnésie seule, parce que les calcaires contiennent de l'oxyde de fer qui a été précipité en même temps que la magnésie; mais, connaissant le poids des oxydes ensemble, après la calcination, on les dissout dans un excès d'acide chlorhydrique, et l'on y verse de l'ammoniaque, qui ne précipite que l'oxyde de fer; on filtre de nouveau pour recueillir ce dernier, qu'on lave et calcine afin de le peser : si l'on retranche son poids de celui des deux oxydes, on obtient par différence celui de la magnésie.

On sait donc de cette manière les quantités d'argile, de carbonates de chaux, de magnésie et de fer, et par conséquent si la pierre donnera une chaux grasse, maigre ou hydraulique.

FOURS A CHAUX INTERMITTENTS.

Ces fours (*fig.* 230) sont construits de manière à être adossés à un talus qui se trouve au niveau de la partie supérieure des fours, afin de faciliter le travail; leur hauteur est de 3 à 4 mètres; ils peuvent être construits en pierres siliceuses, mais on doit employer pour la partie intérieure des briques réfractaires; la capacité intérieure ou cuve A est ordinairement ellipsoïde. A la partie inférieure, qui est ouverte, se trouve une grille B destinée à recevoir le combustible, qui peut être du bois, de la tourbe, du lignite ou de la

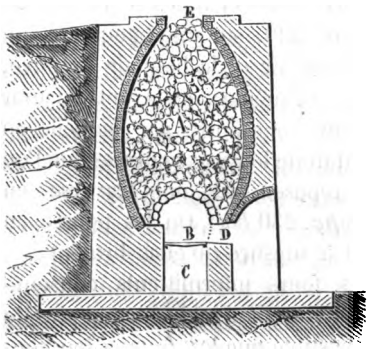


Fig. 230.

Digitized by Google

houille ; au-dessous de la grille se trouve le cendrier C ; on introduit le combustible par la porte ménagée en D. Pour charger le fourneau on commence par construire une voûte au moyen des plus gros morceaux de pierre à chaux, au-dessus de la grille ; on met par-dessus cette voûte la charge de pierre à chaux qui doit remplir le four, en commençant par les plus gros fragments ; on réserve les plus petits pour la partie supérieure. On ne fait que peu de feu en commençant, pour que la masse puisse s'échauffer également ; on n'augmente la chaleur que lentement pendant 12 heures, puis on active le feu de manière à ce que toute la masse, même à la partie supérieure, soit portée au rouge, température nécessaire pour décomposer le carbonate de chaux ; on continue de chauffer jusqu'à ce que les morceaux qui sont au niveau du gueulard E soient eux-mêmes parfaitement cuits, c'est-à-dire à l'état de chaux.

La durée de l'opération varie selon la nature de la pierre, selon le combustible et selon le temps qu'il fait, au moment surtout où l'on commence le feu. En effet, les calcaires compactes, denses, étant moins facilement pénétrés par la chaleur, sont plus difficilement transformés en chaux que les calcaires poreux, et demandent donc plus de chaleur et de temps pour être convenablement cuits. La houille chauffera plus fortement que la tourbe, le bois sec que le bois vert. Ces circonstances, faisant varier la température, changent de même la durée de l'opération ; enfin, s'il pleut au moment où l'on commence le feu, l'opération peut durer 48 heures, au lieu de 24 à 30.

Fig. 230 *bis*.

Dans quelques localités, on ne se donne pas la peine de disposer une grille au-dessous de la voûte de pierre calcaire ; celle-ci repose comme dans la figure 230, sur une banquette qui règne autour de la base de la cuve, sur le sol même ; en avant du four se trouve une porte par laquelle on introduit de longues bourrées que l'on fait reposer sur une traverse en grès (*fig.* 230 *bis*). On les pousse en avant à mesure qu'elles brûlent.

Ces fours intermittents consomment naturellement beaucoup plus de combustible que les fours à feu continu, puisqu'il faut laisser refroidir la chaux dans le four même

Digitized by Google

avant de la retirer, et qu'ainsi toute la chaleur absorbée par le four se trouve perdue pour l'opération suivante.

FOURS A CHAUX CONTINUS.

Il y a deux sortes de fours de ce genre : les uns ont des foyers distincts ; la chaux occupe seule la cuve du four ; elle est alors plus pure, n'étant pas mêlée avec les cendres du combustible ; les autres sont sans foyers, la pierre à chaux se trouve par couches alternant avec le combustible dont les cendres recouvrent les fragments de chaux.

Les fours à foyers particuliers (*fig.* 231) ont ordinairement trois foyers placés à égale distance les uns des autres : entre chacun d'eux se trouve au niveau de la sole une embrasure par laquelle on retire de temps en temps la chaux. Les carneaux par lesquels la flamme des foyers arrive dans la cuve sont à environ 1 ½ mètre au-dessus. Ces fours présentent l'avantage de pouvoir se servir de tout combustible produisant de la flamme, comme pour les fours intermittents à grille. La mise en feu de ces fours exige que l'on dispose d'abord une voûte de calcaire comme pour les fours alternatifs, voûte sous laquelle on brûle des bourrées jusqu'à ce que la pierre soit chauffée au rouge au niveau des carneaux des foyers que l'on commence alors à allumer. Quelque temps après, on fait tomber la voûte au moyen de ringards que l'on introduit par les embrasures, et l'on comble par le gueulard le vide qui se fait dans la cuve. Quelquefois pour la mise en feu l'on se dispense de faire une voûte ; on remplit le bas de la cuve avec des bourrées bien sèches jusqu'à la hauteur des ouvreaux, et l'on pose la pierre à chaux au-dessus, de manière à remplir la cuve ; on les allume, et, quand ils sont presque entièrement consumés, on commence le feu dans les foyers ; on tire la chaux de douze en douze heures dans ces fours : le vide qui se fait alors à la partie supérieure de la cuve est immédiatement rempli par de nouvelle pierre disposée d'avance près du gueulard. Les dimensions sont moyennement, pour l'intérieur de la cuve, 8 mètres de haut sur 2 de diamètre dans la partie la plus large qui se trouve à la hauteur des ouvreaux.

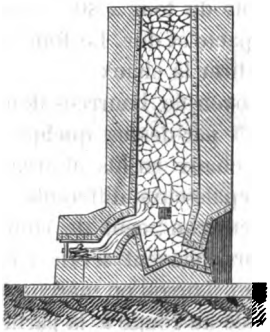


Fig. 231.

Fours sans foyers. Dans cette espèce de fours on se sert toujours de

Digitized by Google

houille menue, de lignite ou d'anthracite ; quelquefois ils ont la forme d'un cône renversé (*fig.* 232) ; la sole est elle-même en forme de cône, pour que la chaux glisse plus facilement vers les embrasures par lesquelles on la retire ; ces fours ont environ 4 mètres de profondeur à partir de la partie supérieure du cône de la sole, de 4 à 5 mètres de diamètre à la partie supérieure environ, 1 ½ mètre au niveau de la sole. Le cône plein qui est posé sur la sole du four a 80 centimètres de haut : il est formé d'un grès compacte et dur. Le four a, comme le précédent, trois embrasures pour tirer la chaux.

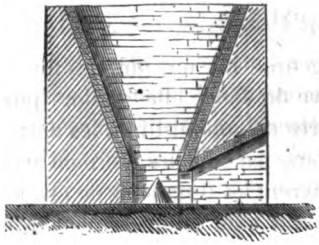


Fig. 232.

La mise en feu de ce four se fait au moyen de bourrées dont on entoure le cône nommé *borne;* on met par-dessus quelques hectolitres de houille, puis enfin la pierre à chaux en lits alternatifs avec le combustible ; ces lits ont des épaisseurs différentes : ceux de pierre à chaux ont 15 centimètres environ ; ceux de combustible, 4 centimètres seulement. Ces fours peuvent servir à la cuisson continue, et à la cuisson intermittente. Lorsqu'on marche à feu continu, et que la température est arrivée au rouge à la partie supérieure, on retire la chaux par les embrasures au moyen de fourches courbes à deux dents, que l'on nomme *grappins;* par chaque ouverture on retire 6 hectolitres de chaux. On recharge du combustible, puis de la pierre à chaux dans les rapports de 5 à 18. Les charges sont toujours préparées d'avance. La pierre est amenée ainsi que le combustible dans des brouettes qui jaugent ½ hectolitre. On peut tirer une nouvelle quantité de chaux, égale à la première, deux heures après ; de cette manière, lorsque le four est en train, on peut retirer par jour 162 hectolitres de chaux seulement, en raison du repos de la nuit pour lequel on dispose une surcharge au-dessus du four.

La proportion de combustible indiquée ne peut cependant pas être donnée comme absolue : elle doit varier selon sa puissance calorifique et la nature de la pierre, qui est plus ou moins facile à cuire. On reconnaît facilement si le combustible manque à ce que des morceaux arrivent en bas sans être cuits. Quand on se sert de houille et que l'on en a mis en excès, les morceaux de chaux sortent noirs : dans le premier cas, on augmente le combustible ; dans le second, on le diminue.

Digitized by Google

Les fours dont on se sert dans le département de la Mayenne ont des dimensions beaucoup plus considérables. La cuve a la forme ellipsoïde (*fig.* 233); le grand axe a de 13 à 14 mètres, le petit 5 à 4 mètres; le diamètre du gueulard est de 2 ½ mètres; celui de la partie inférieure au niveau de la sole, 2 à 2 ½ mètres. La capacité intérieure est de 1200 à 1300 hectolitres. Ces fours produisent 320 hectolitres de chaux par 24 heures en consommant 80 hectolitres d'anthracite mélangée; il faut trois jours pour que la charge arrive du gueulard au niveau des embrasures. Les fours que l'on y construit maintenant ont des dimensions encore plus grandes; et la consommation de combustible diminue proportionnellement à mesure que les dimensions augmentent. Ces fours ont trois embrasures, comme les précédents. Cette chaux est principalement fabriquée pour l'agriculture. Ce département en fournit plus de 3 millions d'hectolitres, dont une partie est exportée dans le département d'Ille-et-Vilaine; l'influence de l'emploi de la chaux sur l'agriculture dans ce département en a plus que doublé les produits depuis trente ans.

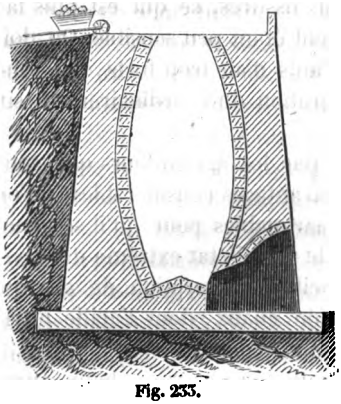


Fig. 233.

La mise en feu, les charges, se font comme dans le four précédent.

PROCÉDÉ DES MEULES.

Ce procédé est souvent employé dans le pays de Galles, dans quelques comtés d'Angleterre et en Écosse, puis on l'a essayé en Belgique; l'opération réussit très-bien, et donne une chaux excellente. Ces meules (*fig.* 234) sont en forme de cônes ou hémisphériques elles ont ordinairement 4 mètres de diamètre à la base, 3 ½ à la partie supérieure, et autant de haut. La pierre à chaux en fragments irréguliers est stratifiée avec de la houille menue. Au centre de la meule on ménage une cheminée que l'on dresse, en montant la meule, avec les morceaux les plus volumineux; on réserve les plus petits fragments de pierre pour les parties les moins cen-

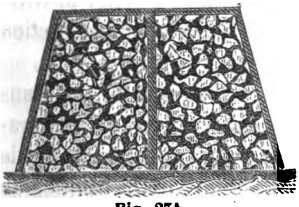


Fig. 234.

Digitized by Google

trales; on recouvre la meule avec de la terre humide, puis du gazon enlevé en plaques. On met en feu par la cheminée comme pour les meules à charbon, et l'opération se conduit comme elles; on maintient la couverture sans fissures, ce qui est plus facile que pour le charbon, le tassement étant peu sensible. On doit de même abriter la meule des courants d'air trop forts, qui rendraient la combustion inégale. L'opération dure ordinairement six jours.

Ce procédé devrait être employé par les agriculteurs qui sont trop éloignés des fours à chaux; les avantages considérables qu'on retire de son emploi sont assez remarquables pour qu'il se généralise de plus en plus; il est probable que l'état extrême de divisions dans lequel elle se trouve facilite l'absorption de gaz qui produisent probablement du nitrate de chaux, dont l'acide nitrique vient ensuite céder du nitrogène aux végétaux.

On a conseillé quelquefois de mouiller la pierre à chaux avant de la charger dans le four. Ce conseil a été mis en pratique quelquefois, et toujours avec aussi peu de succès. En effet, cette eau ne peut servir en rien à faciliter le dégagement de l'acide carbonique, puisqu'elle est évaporée avant que la pierre ait une température suffisante pour commencer à se décomposer; et cette évaporation absorbe de la chaleur en pure perte. Un fabricant de chaux des environs de Tours a employé l'eau, mais d'une manière plus judicieuse : il a fait arriver de la vapeur d'eau à la partie inférieure du four; elle traverse alors le four où elle trouve la pierre à chaux portée au rouge, et facilite ainsi notablement l'opération; il y a donc probablement économie de combustible et de temps. Cette modification a été brevetée.

Ces diverses sortes de fours servent également à la cuisson des chaux grasses, maigres ou hydrauliques. Pour ces dernières, ainsi que nous l'avons dit, l'on doit diminuer la proportion de combustible pour avoir une température moins élevée, afin d'éviter la vitrification qui pourrait sans cela se produire, et qui empêcherait l'action de l'eau.

Les pierres à chaux hydrauliques ne se rencontrent pas dans toutes les localités où leur emploi est nécessaire : grâce aux travaux de M. Vicat, on a pu en préparer d'artificielles; les analyses de M. Berthier ont donné la composition des chaux hydrauliques de diverses qualités; M. Vicat en a conclu que l'on pouvait préparer des mélanges qui donneraient des chaux de qualité semblable à

Digitized by Google

celle des chaux hydrauliques naturelles. Cette donnée théorique a été appliquée avec le plus grand succès, d'abord au Bas-Meudon, en opérant un mélange de 4 parties de craie et de 1 d'argile de Vanves. Les matières sont mélangées humides dans une auge circulaire en pierre, au moyen de meules verticales montées sur un manége, et mises en mouvement par un ou deux chevaux. Il est nécessaire de faire le mélange avec le plus grand soin; quand il est achevé, on laisse déposer pour décanter l'eau, et l'on moule la pâte épaisse en briques peu régulières qu'on laisse sécher spontanément à l'air : on ne procède à la cuisson que quand la dessiccation est complète. La nature de l'argile influe sur la qualité de la chaux : celles qui contiennent de la silice hydratée, qui divise considérablement l'argile, sont préférables; on les reconnaît en les traitant par une dissolution de potasse ou de soude caustique, qui dissout une partie de la silice. C'est par cette raison que la plupart des kaolins, qui sont dans ce cas, produisent des chaux hydrauliques excellentes.

MM. Chatoney et Rivot indiquent, pour la fabrication des chaux hydrauliques artificielles, un mélange 20 à 25 de sable fin ou de silex porphyrisé, et 80 à 75 de calcaire; ce mode de fabrication ne serait praticable que si l'on trouvait abondamment et partout des quarts pulvérulents comme celui des environs de Vierzon; autrement il serait trop coûteux.

Par la calcination des pierres à chaux hydrauliques naturelles ou artificielles, l'argile ne se trouve plus dans le même état; car, si l'on traite la pierre par les acides avant leur calcination, l'argile ne se dissout pas. Lorsqu'au contraire elle est calcinée convenablement, elle se dissout en entier, parce que cette opération a combiné la chaux avec l'acide silicique et a produit ainsi un silicate de chaux et d'alumine très-basique qui est facilement soluble. Si l'on évapore doucement cette dissolution, elle ne tarde pas à former une gelée produite par l'acide silicique hydraté que l'acide ajouté a mis en liberté.

L'affinité de la chaux pour l'acide silicique est assez grande pour que de l'argile, calcinée à une température inférieure à la chaleur rouge, se combine avec la chaux tenue en dissolution dans l'eau, pourvu que l'on agisse à l'abri du contact de l'air; au bout de peu de temps toute la chaux est entrée en combinaison, et l'eau n'en contient plus en dissolution. Lorsqu'on met de l'hydrate de chaux en contact avec de l'acide silicique desséché seulement à + 100°, et que l'on en fait une pâte, la combinaison s'opère, et, si la propor-

Digitized by Google

tion d'acide silicique est assez considérable, l'eau ne peut plus dissoudre de chaux ; il y a donc eu formation de silicate de cette base : c'est donc à la production de ce silicate que les chaux hydrauliques doivent leurs propriétés. Dans les chaux hydrauliques, la composition du silicate de chaux est représentée par la formule $(CaO)^3, SiO^3 +$ 3 ou 6 HO.

Les propriétés hydrauliques n'appartiennent pas exclusivement aux calcaires qui sont mélangés de silicate d'alumine ou de magnésie : on a remarqué, il y a déjà quelque temps, que la pierre à chaux grasse et dont les morceaux sont nommés *incuits* par les chaufourniers, avait cette propriété quand la cuisson n'était pas parfaite, on désigne la chaux qui est dans cet état par le nom de *sous-carbonate de chaux*, dans les ponts et chaussées ; ce n'est cependant qu'un mélange, variable dans les proportions, de chaux et de carbonate de chaux, qui, sous l'influence de l'eau, tend à produire la combinaison $n(CaO,CO^2) + n(CaO,HO)$ qui s'opère spontanément lorsqu'on laisse la chaux se déliter à l'air ; l'hydrate de chaux, en se solidifiant, enchevêtre les portions du carbonate non décomposé, et la masse acquiert une solidité qui va croissant par l'absorption lente de l'acide carbonique déplaçant peu à peu l'eau de l'hydrate ; mais ce mélange, quoique solide, n'acquiert jamais autant de dureté que les chaux hydrauliques.

MORTIERS ET CIMENTS.

On connaît deux espèces de mortiers : les mortiers ordinaires faits avec les chaux grasses et qui sont destinés aux constructions hors de l'eau, et les mortiers hydrauliques qui peuvent être obtenus, 1° avec les chaux hydrauliques ; 2° avec les chaux grasses, en y ajoutant des substances qui leur communiquent les propriétés des chaux hydrauliques.

MORTIERS ORDINAIRES.

Ces mortiers se font avec la chaux seule, lorsqu'il ne s'agit que de lier entre elles des pierres taillées et juxtaposées ; le mortier, peu liquide, doit être mis en très-petite quantité et seulement presque juste pour remplir les petites cavités des pierres ; l'hydrate de chaux, comprimé entre elles, perd son eau lentement, elle est absorbée par les pierres elles-mêmes, que souvent on mouille pour que cette absorption ne soit pas trop rapide ; car, dans ce cas, la

Digitized by Google

chaux se mettrait en poudre et ne produirait pas d'adhérence; l'hydrate, en se desséchant lentement, au contraire, se solidifie, se carbonate peu à peu, et lie fortement les pierres ensemble. Cette conversion de l'hydrate en carbonate demande un temps d'autant plus long que les murs sont plus épais, et dans les démolitions d'épaisses murailles, très-anciennes, on trouve la chaux encore à l'état d'hydrate. Cet exemple montre qu'il n'est pas utile d'employer le mortier, dans ce cas, pour les parties centrales.

Si les pierres sont irrégulières, on ne peut plus employer la chaux seule; on y ajoute du sable siliceux, dont le grain ne doit pas être trop gros, et qui ne sert alors qu'à donner de la consistance au mortier, parce que cet acide silicique, n'étant pas à l'état d'hydrate, ne se combine pas avec la chaux. C'est pourquoi l'on peut sans inconvénient le remplacer par des pierres d'une nature quelconque, pourvu qu'elles soient réduites en poudre grossière. On emploie 2 à 3 parties de sable pour 1 de chaux en volume. Le sable siliceux donne un mortier plus dur; mais un sable composé de grains poreux, ou dont la surface n'est pas lisse, est beaucoup plus solide. La chaux ne se combinant pas avec la matière que l'on y ajoute conserve ses propriétés d'alcalinité et de solubilité dans l'eau, jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en carbonate, ce qui demande, ainsi qu'on l'a déjà fait observer, un temps très-long; les mortiers de cette nature seraient immédiatement délayés et entraînés, si on les employait pour des constructions sous l'eau.

MORTIERS HYDRAULIQUES.

Mortiers à chaux hydrauliques. Les chaux hydrauliques sont douées de la propriété de se solidifier plus ou moins promptement sous l'eau; de là les dénominations de chaux *moyennement* et *très-hydrauliques :* ces chaux doivent toujours être mélangées avec des substances étrangères, solides, dures, comme on le fait pour les mortiers non hydrauliques produits par la chaux grasse. Ces matières sont désignées par le nom de *pouzzolanes*, pris ici génériquement, car ce ne sont pas toujours réellement des pouzzolanes : elles sont séparées en pouzzolanes très-énergiques, moyennement énergiques et inertes. Le choix de l'une ou de l'autre de ces variétés n'est pas indifférent; il dépend de la nature de la chaux avec laquelle on doit fabriquer le mortier. Avec les chaux hydrauliques comme avec les chaux grasses, on a pour but d'augmenter le volume et la dureté du mortier.

Digitized by Google

La pouzzolane la plus inerte doit être choisie de préférence pour mêler avec les chaux les plus hydrauliques, c'est le sable siliceux ; il n'intervient dans ce cas que mécaniquement, c'est une pouzzolane naturelle. Lorsque la chaux est peu hydraulique, on se sert de pouzzolanes naturelles ou artificielles, qui ont une faible action chimique et mécanique en même temps. Beaucoup de roches volcaniques, surtout quand elles sont un peu poreuses, sont dans ce cas ; car ce sont des silicates qui, par l'influence de l'eau, peuvent réagir sur la chaux. Parmi les pouzzolanes artificielles, les briques, tuiles, débris de poterie commune poreuse, sont très-énergiques ; à défaut de ces débris on calcine exprès, à une température qui n'atteint pas le rouge, des argiles plastiques pures ; les pouzzolanes qu'elle produisent sont peut-être supérieures aux meilleures que l'on trouve dans la nature. Le mode de calcination que l'on doit préférer est la calcination dans un four à courant d'air. Raucourt, ingénieur français qui pendant quelques années fut employé par le gouvernement russe pour des travaux hydrauliques, avait observé que les argiles calcinées en vase clos donnaient une pouzzolane presque aussi inerte que le sable siliceux : il n'a pas examiné, d'après l'analyse des argiles calcinées dans ces deux conditions, s'il y avait une différence de composition ou d'état.

Il est probable que cette différence tient à ce que, dans la cuisson à courant d'air, la température est plus également répartie et qu'il n'y a pas de parties d'argile qui aient éprouvé une température assez élevée pour ne plus avoir d'action. Cependant les roches volcaniques, les vraies pouzzolanes même, ont été mises en fusion et n'en sont pas moins d'un effet très-énergique ; mais ces roches ont une autre composition que les argiles : ce sont des silicates aussi, mais plus basiques, et par conséquent sur lesquels l'eau et la chaux peuvent plus facilement exercer une action chimique.

MM. Chatoney et Rivot ont avancé (*Compte rendus de l'académie* des séances TIIXL. p. 1122) que les pouzzolanes artificielles peuvent très-rarement donner des résultats favorables ; cette assertion, qui se trouve en opposition avec ceux qui ont été obtenus depuis longtemps M. Vicat, très-compétent dans cette question, oppose à cette opinion les résultats suivants (même volume p. 1201).

Aucune de celles (les pouzzolanes) qui m'ont été fournies par les nombreuses variétés d'argiles pures n'a fait exception à la règle; et je conserve en eau de mer, dans les circonstances où sa puissance destructive a le plus d'intensité, et depuis plus de

Digitized by Google

dix ans, des silicates composés ainsi, parfaitement intacts dans leur cohésion physique, et cela par l'effet de cette substitution de principes qui, sans nuire en rien à leur stabilité, en élimine presque toute la chaux attaquable qu'elle remplace par la magnésie et l'acide carbonique. En voici deux exemples, pris entre plusieurs autres :

Composition initiale des silicates avant leur immersion.

N° 1.

Chaux	13,90
Silice	55,65
Alumine et traces d'oxyde de fer	30,43
	99,98

N° 2.

Chaux	13,05
Silice	42,56
Alumine et traces d'oxyde de fer	28,31
Magnésie	2,00
Sable de l'argile	14,00
	99,99

Composition définitive des silicates après transformation complète.

N° 1.

Chaux combinée avec la pouzzolane	2,23
Carbonate de chaux	3,87
Magnésie	7,42
Pouzzolane	85,80
	99,32

N° 2.

Chaux combinée avec la pouzzolane	2,43
Carbonate de chaux	2,61
Magnésie	6,37
Pouzzolane	88,56
	99,97

On a fait abstraction de l'eau dans ces analyses.

Digitized by Google

Mortiers hydrauliques avec la chaux grasse. On peut, à défaut de chaux hydraulique, produire des mortiers tout aussi bons pour les constructions sous l'eau avec les chaux grasses; mais, dans ce cas, il faut employer les pouzzolanes les plus énergiques, naturelles ou artificielles. Ces mortiers prennent sous l'eau une aussi grande dureté que ceux qui sont préparés avec les chaux hydrauliques et le sable de rivière. On peut employer les briques pilées et tamisées pour faire le mélange avec la chaux grasse : on prend trois mesures de cette poudre pour une de chaux; ce mélange, mis en bouillie très-épaisse, peut servir à réunir les briques ou les moellons; en le comprimant et l'unissant à la surface aux moyens de la truelle, il reste humide en dedans assez de temps pour devenir très-solide et d'une grande dureté.

Les ciments naturels provenant des calcaires très-argileux, comme les ciments de Boulogne, de Vassy, etc., n'auraient pas besoin de l'addition de pouzzolane pour prendre une grande dureté en se solidifiant : cependant on y ajoute toujours au moins leur volume de sable; mais, dans ce cas, c'est purement pour augmenter le volume : on s'en sert quelquefois sans addition pour cimenter les briques et les pierres, de la même manière qu'on opère en se servant de la chaux grasse et de la brique pilée.

On trouve dans les anciennes constructions romaines des exemples remarquables de constructions dans lesquelles leurs mortiers, composés de chaux grasse et de véritable pouzzolane des environs de Naples, ont pris une si grande dureté qu'il faut le pic pour en opérer la démolition. Les Romains ne connaissaient pas certainement la théorie des mortiers hydrauliques; mais la pratique, qui si souvent devance la théorie, leur avait appris les propriétés de ce mélange, et ils avaient su l'appliquer de la manière la plus heureuse; c'est pourquoi ces sortes de ciments sont quelquefois désignés par le nom de *ciment romain*.

Les mortiers hydrauliques sont souvent employés à faire des mélanges avec des fragments de pierre; ces mélanges, que l'on nomme *bétons*, prennent en peu de jours une très-grande solidité; ils servent principalement pour les fondations de constructions en mer et celles des piles des ponts; les ciments naturels servent aussi à cet usage : on choisit des pierres anguleuses, en petits fragments de quelques centimètres au plus, et poreuses ou caverneuses, comme la pierre meulière, que l'on choisit de préférence à cause de sa grande dureté. Ces bétons se font en ajoutant 2 à 3 mesures de pierres à 1 de mortier.

Digitized by Google

L'eau de mer les désagrége à la longue par une réaction chimique produite par les sels de magnésie qu'elle contient et qui sont décomposés par leur chaux; celle-ci sépare la magnésie en se dissolvant à sa place. Si la magnésie pouvait se substituer à la chaux dans le mortier sans en changer la solidité : il n'y aurait aucun inconvénient; mais la magnésie, étant une base moins énergique, ne peut se combiner assez vite pour prendre de la solidité : si la réaction s'opère rapidement, elle se trouve entraînée, et le béton au bout de peu de temps n'offre plus de résistance. Il est probable que, si on le coulait en grande masse dans des caisses immergées, l'action chimique de l'eau de mer ne pourrait s'exercer que sur les parties extérieures tant qu'elles ne seraient pas complétement solidifiées par la combinaison de la chaux avec la silice, tandis que les parties intérieures non encore en contact avec cette eau pourraient opérer leur combinaison, sur laquelle l'eau magnésienne ne pourrait plus agir sensiblement en raison de l'insolubilité acquise. Un prix est proposé pour trouver le moyen de remédier à ce grave inconvénient, contre lequel on a tenté plusieurs moyens dont l'efficacité n'a pas été trouvée suffisante.

Les mélanges de chaux et de pouzzolane se font toujours dans des auges circulaires, au moyen de roues verticales mues par des manéges, et les bétons, en remuant à la pelle, ou mieux à la fourche courbe, le mélange de pierres et de mortier.

Ces bétons ont été employés à faire des pierres artificielles en les coulant dans des moules en bois ayant la forme que doit avoir la pierre, et immergeant ensuite ces caisses jusqu'à solidification : un des ponts du midi de la France a été construit de cette manière.

CARACTÈRES DES SELS DE CHAUX.

Les sels de chaux ont une saveur amère; ceux qui sont solubles sont précipités par les dissolutions de potasse et de soude caustique, mais non d'ammoniaque; ce dernier caractère est commun aux sels de chaux, de strontiane et de baryte. Les dissolutions même très-étendues d'eau sont précipitées par l'acide oxalique; lorsqu'elles sont concentrées, elles sont précipitées par l'acide sulfurique et les sulfates; le précipité ne se produit pas dans les dissolutions très-étendues; ce dernier caractère sert à distinguer ces sels de ceux de baryte et de strontiane.

Les carbonates alcalins y produisent un précipité même lorsque

Digitized by Google

les dissolutions sont très-étendues, ce qui distingue ces sels de ceux de lithine, et à plus forte raison des sels de potasse et de soude.

L'insolubilité de l'oxalate de chaux sert à doser la chaux dans les analyses. Malgré cette insolubilité presque absolue, l'oxalate de chaux ne se produit pas immédiatement ; si la dissolution est étendue, pour en déterminer la formation on est obligé d'agiter avec une baguette de verre.

NITRATE DE CHAUX, $CaO,NO^5 = 82$ ou 1025.

Le nitrate de chaux se rencontre en dissolution dans quelques eaux; Berzélius l'a trouvé en petite quantité dans les eaux des fontaines de Stockholm, accompagné de nitrate de potasse et de magnésie ; il s'en produit toujours spontanément le long des parois extérieures des falaises de craie exposées au sud-ouest. La cause de cette formation est encore controversée ; on l'attribue aux émanations ammoniacales, qui, absorbées par la pierre poreuse, se transforment en acide nitrique par l'oxygène de l'air. D'autres chimistes pensent, peut-être avec raison, que, sans la présence de l'ammoniaque, l'oxygène et le nitrogène de l'air peuvent, en pénétrant dans les pores de la roche humide, se combiner par l'influence de la puissance alcaline de la chaux. Ce qu'il y a de certain, c'est que les matériaux salpêtrés, après avoir été lessivés jusqu'à ce que l'eau marque 0° à l'aréomètre, retirés des cuves de lessivage et mis en tas, se recouvrent, au bout d'un certain temps, d'une efflorescence nitreuse, et que le lessivage donne de l'eau chargée de nitre.

Ce sel est déliquescent, extrêmement soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 278 à froid et 363 à la température de l'ébullition. On peut l'obtenir cristallisé en prismes à 6 pans, qui contiennent 4 équivalents ou 30,5 pour 100 d'eau. Il est très-soluble dans l'alcool. Ce sel est fusible ; si l'on continue à chauffer après sa fusion, il se décompose comme tous les nitrates, mais, si on le coule au moment où la décomposition va commencer et qu'on le laisse quelque temps exposé à la lumière solaire, il luit dans l'obscurité : on le nommait jadis, à cause de cette propriété, *phosphore de Baudoin*. Ce sel n'est pas employé directement ; mais il est utilisé dans les matériaux salpêtrés ; on le transforme en nitrate de potasse en le traitant par le sulfate de cette base. Il est composé de :

Digitized by Google

Chaux.	34,15
Acide nitrique. . . .	65,85
	100,00

Ce sel dissous, mis en ébullition avec de l'eau de chaux, produit des nitrates basiques de divers degrés dont la composition n'a pas été déterminée.

CHLORURE DE CALCIUM, Ca Cl. = 55,5 ou 693,2.

Le chlorure de calcium ne se rencontre dans la nature qu'en dissolution dans quelques eaux minérales et dans celles des mers et de quelques lacs. Il est très-déliquescent, et l'on s'en sert souvent par cette raison pour dessécher les gaz; il a une saveur amère qui appartient à presque tous les sels de cette base; il est fusible et peut être coulé en plaques; c'est sous cette forme qu'on l'emploie pour les gaz. On ne doit pas cependant s'en servir pour dessécher le gaz ammoniac, parce qu'il en absorbe un grand nombre de volumes, se tuméfie et tombe en poudre. 100 parties de chlorure de calcium peuvent ainsi absorber, selon M. H. Rose, 118,96 parties de gaz ammoniac, ce qui donne à ce produit la composition Ca Cl, 4 NH^3. Il est extrêmement soluble dans l'eau, dont 100 parties en dissolvent 325 à la température de l'ébullition, qui se fait à + 180° environ : il cristallise en prismes à 6 pans, qui contiennent 6 équivalents ou 49 pour 100 d'eau. Quand il vient d'être coulé après sa fusion, et qu'on l'expose au soleil pendant quelque temps, il luit dans l'obscurité : c'est pourquoi on le désignait par le nom de *phosphore de Homberg*. Cette phosphorescence, que l'on a déjà citée pour le nitrate, se présente dans beaucoup d'autres sels de chaux.

Ce sel est très-soluble dans l'alcool. Si l'on chauffe cette dissolution dans un appareil distillatoire, l'alcool passe anhydre, le chlorure de calcium retenant l'eau qui y était mêlée. On a cru remarquer que l'alcool en distillant entraînait toujours un peu de ce sel, quelque précaution que l'on prît pour l'éviter. La dissolution alcoolique, saturée bouillante, laisse déposer par le refroidissement des cristaux en lames rectangulaires contenant 3 ½ équivalents ou 59 pour 100 d'alcool, d'après M. Graham.

Le chlorure de calcium se produit dans les laboratoires en assez

Digitized by Google

grande quantité par les opérations dans lesquelles on prépare l'acide carbonique par le carbonate de chaux et l'acide chlorhydrique; et aussi dans la préparation du gaz ammoniac, en traitant le chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux. Si l'on traite le résidu par l'eau et que l'on filtre, on obtient le chlorure de calcium en dissolution, mais non à l'état de combinaison neutre; il contient toujours un peu de chaux, qu'il faut séparer en y faisant passer un courant de gaz acide carbonique en excès; on fait alors bouillir pour chasser l'excès d'acide carbonique, qui sans cela dissoudrait du carbonate de chaux; on filtre et l'on évapore. Il est composé de :

Calcium.	36
Chlore.	64
	100

PERCHLORATE DE CHAUX, CaO, ClO^7. = 119,5 ou 1493,2.

Le perchlorate de chaux cristallise en prismes; il est hygrométrique; il est très-soluble dans l'eau et soluble aussi dans l'alcool même absolu. On l'obtient directement; il est sans usages.

CHLORATE DE CHAUX, CaO,ClO^5 = 103,5 ou 1293,2.

Ce sel est extrêmement soluble, et ne cristallise que très-difficilement; cependant M. Waechter l'a obtenu en prismes rhomboïdaux contenant 2 équivalents ou 14,1 pour 100 d'eau. Il est très-soluble dans l'alcool; il est déliquescent. On l'obtient par double décomposition au moyen du silico-fluorure de calcium et du chlorate de potasse. Il est sans usage.

HYPOCHLORITE DE CHAUX, CaO, Clo = 71,5 ou 893,2.

On ne se sert jamais de l'hypochlorite de chaux à l'état de pureté : on ne pourrait l'obtenir ainsi que directement en versant de l'acide hypochloreux dans du lait de chaux, et non du lait de chaux dans

Digitized by Google

l'acide hypochloreux ; car il faut qu'il y ait un excès de chaux, sans quoi la combinaison se détruirait en donnant 2 de chlorure de calcium et 1 de chlorate de chaux 3 ($CaOClO$) = CaO, ClO^5 + 2 $CaCl$; mais, à l'état de mélange avec le chlorure de calcium, il est, au contraire, d'une importance extrême dans l'art du blanchiment pour le fil, le coton, les pâtes à papier. On le connaît alors sous le nom de *chlorure de chaux*. On l'obtient soit en dissolution, soit à l'état solide : c'est sous cette dernière forme qu'il est fabriqué sur une très-grande échelle, parce qu'il peut être transporté en barils; il est toujours mêlé avec un excès de chaux hydratée. Il est très-soluble dans l'eau; la dissolution filtrée et exposée à l'air se recouvre bientôt d'une croûte de carbonate de chaux, et en même temps elle dégage une forte odeur de chlore, parce que l'acide hypochloreux est déplacé de sa combinaison par l'acide carbonique de l'air. La dissolution de chlorure de chaux a toujours une réaction alcaline, elle ramène au bleu le tournesol rougi, dans le premier moment, puis la couleur est détruite, à moins que le mélange ne soit à l'abri du contact de l'air dont l'acide carbonique, s'emparant de la chaux, met en liberté l'acide hypochloreux; cet acide réagissant sur les miasmes putrides, on emploie le chlorure de chaux comme désinfectant.

Le chlorure de chaux s'obtient à l'état liquide en faisant passer le chlore gazeux à travers un lait de chaux ; on ne le prépare de cette manière que lorsqu'il doit être employé sur place, et non pour le commerce. Le chlorure solide s'obtient en faisant arriver le chlore, gazeux et refroidi, dans des chambres (*fig.* 235) tapissées de tablettes disposées par étages, A, B, C, D, sur lesquelles on étale de l'hydrate de chaux pulvérulent, en couches de 2 centimètres d'épaisseur : ces tablettes sont disposées en rayons du haut en bas des chambres ; l'espace qui sépare les étages de tablettes doit être assez grand pour faciliter le service, qui consiste à charger l'hydrate de chaux et à introduire le chlorure de chaux, une fois formé, dans des tonneaux que l'on doit pouvoir y rouler. Les chambres sont construites en briques reliées avec de l'argile ; on ne doit jamais employer de pierre calcaire ni de ciment de chaux. On a toujours deux chambres semblables disposées parallèlement ; et l'appareil à chlore est situé en avant à égale

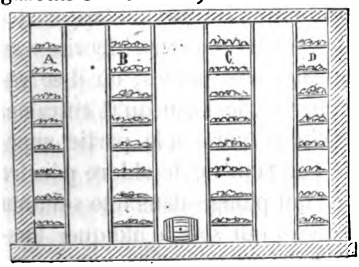


Fig. 235.

Digitized by Google

distance des deux, de manière à le mettre en communication avec l'une pendant que l'on enlève le chlorure de chaux produit dans l'autre.

Il est nécessaire de ne faire arriver le chlore qu'avec lenteur, parce que pendant la combinaison il y a toujours production de chaleur, et, si la température était trop élevée, ce qui résulterait d'une combinaison trop rapide, on ne produirait pas du chlorure de chaux, mais un mélange de chlorate de chaux et de chlorure de calcium qui n'aurait pas de propriétés décolorantes ni désinfectantes.

Dans beaucoup d'usines on se sert, au lieu de chambres semblables, de caisses A, B (*fig.* 236), qui sont construites en briques dures, en lave de Volvic, ou en grès; les joints sont réunis au moyen d'un mastic bitumineux. Elles ont 4 mètres de long, 1 mètre de large et 53 centimètres de haut; la caisse est traversée en avant par un autel transversal de 20 centimètres de haut, formant un compartiment de 40 centimètres de large, sur lequel on ne place pas d'hydrate de chaux; cet espace est destiné à recevoir l'eau entraînée par le gaz, qui y arrive des appareils par des tuyaux en plomb T; cette eau s'écoule par un tuyau en plomb D, au-dessous duquel on dépose un vase pour la recevoir. On recouvre le reste de la caisse d'une couche uniforme d'hydrate de chaux pulvérulent d'une épaisseur de 20 centimètres au plus. L'appareil à chlore est composé de 2 bombones de 100 litres, décrites au chlore; le gaz passe de là par des tourilles plus petites, où il se refroidit et abandonne la plus grande partie de l'eau qu'il entraîne, avant de pénétrer dans la caisse; celle-ci porte à la partie supérieure, à l'extrémité opposée à celle par laquelle le chlore pénètre dans l'appareil, un tube de sûreté E, qui plonge dans une solution alcaline colorée en bleu par du tournesol qui sert à indiquer lorsque la réaction est terminée, parce qu'alors le chlore qui se dégage fait passer la couleur au rouge. A l'extrémité B se trouve une porte F qui sert à retirer le chlorure quand l'opération est terminée: avant de l'ouvrir, on interrompt la communication avec l'appareil à chlore, pour le faire passer dans une caisse jumelle semblable; de cette manière il n'y a pas de chlore perdu. Pour une caisse de cette dimension on emploie 140 kilogrammes d'hydrate de chaux, produi-

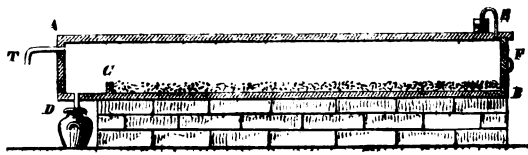


Fig. 236

Digitized by Google

sant, en 24 heures, 200 kilogrammes de chlorure : il faut 8 bombones à chlore pour une caisse de cette dimension.

On remplace souvent ces caisses de petite dimension par d'autres caisses construites avec les mêmes matériaux, mais ayant 6 mètres de large sur 12 de long : sur la sole on donne à la couche d'hydrate de chaux une épaisseur de 5 centimètres seulement; des râbles sont disposés transversalement dans l'intérieur de ces chambres, le manche traverse les parois et y glisse à frottement; ils servent à renouveler de temps en temps les surfaces pour faciliter et hâter la combinaison.

Lorsqu'une opération est terminée, il faut ouvrir les portes des chambres ou caisses, et laisser l'excès de chlore se dissiper avant de retirer le chlorure produit ; les ouvriers seraient dangereusement exposés, si l'on n'attendait pas que tout le chlore resté libre fût complétement expulsé ; et il est nécessaire d'établir une ventilation assez énergique. Les ouvriers sont cependant toujours exposés à de graves accidents par les fuites qui peuvent se produire dans une partie quelconque des appareils pendant le cours de l'opération ; aussi a-t-on le soin d'avoir du lait sucré disposé d'avance pour le leur administrer.

Dans la fabrication en grand, pour 1,000 kilogrammes de chaux à transformer en chlorure décolorant ou hypochlorite, on emploie réellement 1170 kilogrammes de peroxyde de manganèse et 4170 d'acide chlorhydrique du commerce.

Cet hypochlorite sert maintenant à obtenir ceux de potasse ou eau de Javelle, et de soude ou chlorure de Labarraque que l'on préparait jadis toujours directement ; ces produits s'obtiennent en traitant une dissolution de 100 kilogrammes de chlorure de chaux dans 160 litres d'eau, et y ajoutant 12 kilogrammes de carbonate de potasse sec purifié (potasse perlasse), pour l'eau de Javelle, ou bien 20 kilogrammes de cristaux de soude (carbonate de soude cristallisé), et laissant déposer le carbonate de chaux résultant de la réaction pour décanter la liqueur claire. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$(CaO,\ ClO + CaCl) + 2\,(KO \text{ ou } NaO,\ CO^2) = 2\,(CaO,\ CO^2) + KO \text{ ou } NaO,\ ClO + K \text{ ou } NaCl.$$

Les chlorures de potasse et de soude sont aussi, comme on le voit, des mélanges à équivalents égaux de chlorure de potassium ou de sodium et d'hypochlorite.

La valeur de ces hypochlorites dépendant de la quantité de chlore

Digitized by Google

qui peut agir par la décomposition de l'acide hypochlorite, on a cherché plusieurs moyens de la déterminer; Gay-Lussac a proposé un moyen qui a été généralement adopté, et qui sert à titrer en centièmes la richesse des produits du commerce. Ce procédé est fondé sur la propriété que possède le chlore d'exercer une action oxydante énergique et instantanée sur certains corps sous l'influence de l'eau qu'il décompose; il se change en acide chlorhydrique au moyen de l'hydrogène en mettant en même temps en liberté l'oxygène qui à l'état de gaz naissant se combine immédiatement avec les corps oxydables. Plusieurs corps ont été proposés comme propres à cette épreuve. Gay-Lussac, après avoir comparé leur action dans des circonstances identiques, a cru reconnaître que l'acide arsenieux dissous dans l'acide chlorhydrique et l'eau était préférable à tous les autres, parce qu'alors le chlore le transforme instantanément en acide arsénique : c'est son procédé qui est exclusivement employé par le commerce, et le seul qu'il soit nécessaire de décrire ici en détail; l'opération qui détermine ainsi le titre des chlorures décolorant est nommée *chlorométrie*.

Pour estimer les valeurs comparatives des divers chlorures du commerce, on détermine les quantités respectives en poids de ces chlorures qui sont nécessaires pour produire le même effet; il est évident que ces richesses seront en raison inverse des quantités qui auront été nécessaires pour produire la même réaction, c'est-à-dire pour transformer la même quantité d'acide arsenieux en acide arsénique.

Il faut commencer par préparer une liqueur d'épreuve normale, contenant une quantité d'acide arsénieux telle que 1 litre de gaz chlore sec, à la température de 0° et sous la pression de 76 centimètres, puisse se transformer entièrement en acide arsénique. Pour arriver à déterminer exactement cette quantité, on remplit un flacon bouchant à l'émeri d'une contenance de 1 litre, avec du gaz chlore sec, par le moyen qui a été indiqué à l'article de ce gaz; lorsqu'on est certain que l'air a entièrement été remplacé par le chlore, on bouche le flacon, et l'on observe la température et la pression pour faire la correction nécessaire, afin de le ramener au volume réel dans ces conditions; puis on débouche le flacon renversé, dans de l'eau contenant $\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids de soude, ou dans un lait de chaux : le liquide, absorbant un peu de gaz, pénètre dans le flacon; on le bouche et on l'agite pour faciliter la dissolution du gaz; on le plonge de nouveau dans l'eau, et on le débouche; le vide produit par la dissolution

Digitized by Google

du gaz fait pénétrer une nouvelle quantité de liquide ; on bouche et agite de nouveau pour le plonger et déboucher encore, et ainsi de suite jusqu'à ce que le flacon soit exactement plein. L'eau qui a rempli le flacon contient donc 1 litre de chlore, et peut servir d'unité de mesure pour préparer la liqueur d'épreuve, si la température était 0° et la pression $0^m,76$. Comme ces conditions se rencontrent rarement, on doit faire la correction, comme nous l'avons dit : à 0° et à la pression $0^m,76$, le titre serait exactement 100. Si le gaz n'était pas desséché, il faudrait aussi faire intervenir la correction de la force élastique de la vapeur. Nous avons donné, t. I, p. 54, la formule de ces corrections.

Cette dissolution préparée sert à déterminer la quantité d'acide arsénieux que 1 litre de chlore sec peut transformer en acide arsénique. Pour que la transformation s'opère facilement, il faut dissoudre l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau distillée ; il faut que l'acide arsenieux ait été purifié et mis en poudre fine ; l'acide chlorhydrique ne doit contenir ni chlore libre, qui agirait sur l'acide arsenieux, ni acide sulfureux, qui agirait en sens inverse sur la dissolution de chlore. Quand la dissolution est opérée, on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle détruise un volume égal au sien de la liqueur normale de chlore. On ajoute à la dissolution arsenieuse quelques gouttes de sulfate d'indigo, sur lequel le chlore n'agit qu'après avoir changé tout l'acide arsenieux en acide arsénique. Dès que l'indigo change de couleur, on est certain d'avoir atteint la limite, et même de l'avoir un peu dépassée.

Par suite de ces recherches minutieuses, faites avec une grande précision, Gay-Lussac a trouvé que la liqueur normale arsenieuse pouvait être faite en dissolvant $4^{gr},439$ d'acide arsénieux pur et sec dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, puis le versant dans un carafe (*fig.* 237), jaugée de manière à mesurer exactement 1 litre au trait A, marqué autour du col ; le bas du ménisque doit coïncider avec le trait. Cette dissolution, ainsi préparée, constitue exactement la liqueur normale arsenieuse.

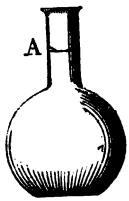


Fig. 237.

ESSAI DU CHLORURE DE CHAUX.

On doit tirer plusieurs échantillons de la masse de chlorure de chaux à essayer ; on les mélange exactement, et l'on prend 10 grammes sur l'échantillon moyen que l'on a ainsi préparé, on les broie avec un peu d'eau dans

Digitized by Google

un mortier de porcelaine; lorsqu'on en a fait une bouillie, on met de l'eau à moitié du mortier, on broie de nouveau, et on laisse déposer pour décanter dans la carafe de 1 litre (*fig.* 237); on broie, avec une nouvelle quantité d'eau, le résidu qui est dans le mortier; on laisse déposer pour décanter dans la carafe, et ainsi de suite trois ou quatre fois; on jette enfin ce résidu sur un filtre disposé au-dessus de la carafe, et on le lave; puis on complète un litre, après quoi l'on agite vivement, afin de rendre la liqueur homogène.

Pour opérer ensuite, on prend avec une pipette A (*fig.* 238), qui contient 10 centimètres cubes jusqu'au trait B, et l'on fait couler cette mesure dans un vase A (*fig.* 239), en verre mince; on y ajoute un peu de dissolution d'indigo pour lui donner une légère couleur bleue; elle est assez étendue pour qu'une goutte de dissolution de chlorure suffise pour en décolorer 6 ou 8. On remplit la pipette par aspiration, ce qui peut présenter du danger si l'on ne fait pas assez attention; il vaut mieux la faire plonger dans la dissolution arsenieuse plus bas que le trait qui sert à mesurer les 10 centimètres cubes. On ferme l'orifice du tube avec l'index, on retire du vase, puis on soulève un peu le doigt pour laisser couler le liquide jusqu'à ce que le bas du ménisque soit au niveau du trait B.

Fig. 238.

Fig. 239.

On emplit alors une burette graduée A (*fig.* 240); elle contient 200 divisions qui représentent 20 centimètres cubes. Le bas du ménisque de la dissolution de chlorure doit être au niveau du trait du 0 de l'échelle. On verse cette dissolution peu à peu dans le vase qui contient la dissolution arsenieuse, à laquelle on imprime un mouvement giratoire jusqu'à ce que la couleur bleue soit à peine sensible; on ajoute alors un peu de dissolution d'indigo pour rehausser la teinte, et l'on n'ajoute alors le liquide de la burette que goutte à goutte. Lorsqu'on est arrivé au terme, la coloration bleue disparaît instantanément. On regarde alors le nombre de divisions de la burette pour en conclure le titre du chlorure.

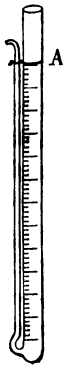


Fig. 240.

Ce premier essai est ordinairement suffisant, si l'on n'a ajouté que 2 gouttes de sulfate d'indigo; mais ordinairement on en fait un second pour lequel on n'ajoute l'indigo qu'après avoir versé dans la dissolution arsenieuse, à 3 ou 4 divisions près, la quantité de chlorure nécessaire pour opérer la transformation; on achève ensuite l'opération.

Digitized by Google

Le nombre de degrés indiqués par la burette ne donne pas directement le titre du chlorure, excepté pour le nombre 100; car plus le chlorure sera chargé de chlore, moins il en faudra; moins il sera riche, plus on devra employer de divisions. On aura recours alors aux tables publiées par Gay-Lussac. On peut cependant s'en passer, si l'on se souvient que le titre est en raison inverse du nombre de degrés. Ainsi, supposant qu'on soit arrivé au terme avec 90° seulement de la burette, on trouvera le titre en multipliant 100, titre normal voulu, par 100 divisé par 90, que l'on formule ainsi : $100 \times \frac{100}{90} = 111$. La même sorte de formule sert pour les degrés qui dépassent 100. Ainsi, supposons que l'on ait trouvé sur la burette 125°, le titre se trouvera par la formule $100 \times \frac{100}{125} = 80°$. Pour éviter ces calculs ou l'emploi des tables, on a gradué une burette qui donne directement le titre.

BROMURE DE CALCIUM, CaBr 98, 3 ou 1228,3.

Le bromure de calcium est très-soluble dans l'eau; il cristallise difficilement; les cristaux contiennent un peu d'eau de cristallisation; il est déliquescent, il peut se combiner avec un excès de brome : alors il se colore; et de même avec un excès de chaux, si on le fait bouillir avec de la chaux hydratée. La dissolution de bromure contenant un excès de brome, évaporée dans le vide au-dessus d'un vase contenant de la potasse, se prend en une masse d'un rouge-cinabre vif. On prépare pour le daguerréotype un bromure de chaux pulvérulent, en mettant de la chaux en poudre en contact avec de la vapeur de brome, jusqu'à ce qu'elle ait acquis une couleur rouge-orangé; c'est le seul usage que l'on en fasse. Le bromure neutre est composé de :

Calcium.	20,34
Brome.	79,66
	100,00

BROMATE DE CHAUX, $CaO, BrO^5 = 146,3$ ou 1828,3.

Ce sel est peu important; il est très-soluble, car 100 parties d'eau en dissolvent 90,9 à la température ordinaire; on peut cependant l'obtenir cristallisé en petits prismes, en évaporant la dissolution

Digitized by Google

jusqu'à consistance sirupeuse; ces cristaux contiennent 1 équivalent ou 5,78 pour 100 d'eau, qui se dégage complétement à + 180°; ce sel est composé de :

Chaux.	19,13
Acide bromique. . .	80,87
	100,00

IODURE DE CALCIUM, Cal. = 145,3 ou 1828, 2.

Cette combinaison est très-soluble; on peut la fondre à l'abri du contact de l'air sans qu'elle se décompose, mais au contact de l'air le calcium s'oxyde et l'iode, se volatilise; sa dissolution peut absorber une assez grande quantité d'iode, et se colore alors en brun. Si l'on évapore la liqueur dans le vide au-dessus d'un vase contenant de la potasse, on obtient de gros cristaux prismatiques d'un brun presque noir; dans ces cristaux il y a combinaison en proportions définies, et non pas seulement mélange. L'iodure neutre est composé de :

Calcium.	13,76
Iode.	86,24
	100,00

IODATE DE CHAUX, CaO, IO^5 = 193,3 ou 2428,2.

L'iodate de chaux, quoique peu soluble, peut cristalliser en prismes aciculaires qui contiennent 6 équivalents ou 21,74 pour 100 d'eau; lorsqu'on les chauffe, ils perdent 5 équivalents d'eau à + 150°, le sixième équivalent ne peut être chassé qu'à + 200°. Il est inaltérable à l'air; à la chaleur rouge il abandonne l'oxygène et de l'iode que l'on peut recueillir en opérant en vase clos; on l'obtient par double décomposition; il se dépose en flocons qui se tassent, puis cristallisent; il est composé de :

Chaux.	14,48
Acide iodique.	85,52
	100,00

PERIODATE DE CHAUX, CaO, IO^7 = 209,3 ou 2628,2.

On ne connaît pas exactement la composition du sel que l'on

Digitized by Google

obtient en décomposant la dissolution de periodate de soude par celle de nitrate de chaux. Il est certain que le periodate qui se précipite ne doit pas être neutre, parce que la dissolution qui reste est acide, quoique les deux dissolutions primitives fussent neutres. On ne l'a pas analysé.

FLUORURE DE CALCIUM, Ca Fl. = 38 ou 489, 8.

Le fluorure de calcium se rencontre fréquemment et en grande quantité dans la nature ; il est souvent cristallisé en cubes, quelquefois en octaèdres : c'est cette dernière forme qui est la primitive. Ces cristaux sont quelquefois modifiés. On le rencontre aussi en masses concrétionnées. Ce corps est souvent nuancé de belles teintes violettes, dues à de l'oxyde de manganèse ; on le trouve aussi jaune, incolore. Les belles variétés compactes d'Angleterre sont souvent taillées en vases de diverses formes, etc. Il se trouve en petite quantité dans les os des animaux, surtout dans l'émail des dents, dont il augmente la dureté, car le fluorure de calcium raye le carbonate de chaux ; on en trouve dans quelques eaux minérales, dans l'urine de l'homme. Sa densité est de 3, 15 ; les minéralogistes le nomment *chaux fluatée, spath fluor*. Beaucoup de variétés de cette substance sont phosphorescentes quand on chauffe leur poussière à une chaleur voisine du rouge. Ce corps est insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air ; la chaleur ne le décompose pas ; les acides sulfurique et nitrique, etc., le décomposent, en dégageant de l'acide fluorhydrique ; l'acide chlorhydrique étendu le dissout à chaud, on peut le précipiter de cette dissolution en saturant l'acide par un carbonate alcalin. Les carbonates alcalins le décomposent à la température rouge ; pour que la réaction s'opère, il faut que le spath fluor ait été mis en poudre impalpable. On l'obtiendrait artificiellement par double décomposition.

Il ne sert dans les laboratoires qu'à la préparation de l'acide fluorhydrique ; il sert quelquefois de fondant en métallurgie, parce qu'il fait entrer facilement en fusion les sulfates de chaux et de baryte, et réciproquement. Il est composé de :

Calcium.	52,63
Fluor.	47,37

Digitized by Google

FLUOBORURE DE CALCIUM, 3 CaFl = BoFl³.

Ce sel est soluble dans l'eau; on ne l'a pas obtenu cristallisé, il a toujours une réaction acide; on l'obtient en traitant le carbonate de chaux par l'acide fluoborique; l'acide carbonique se dégage: en concentrant la dissolution filtrée on obtient bientôt des cristaux d'acide borique, que l'on sépare par une nouvelle filtration; et, si l'on évapore de nouveau, la liqueur abandonne un précipité gélatineux; il est sans importance.

FLUOSILICIURE DE CALCIUM, 3Ca Fl = ² (SiFl³).

Ce composé est presque insoluble dans l'eau seule; il se dissout, au contraire, dans l'eau acidulée; en évaporant cette dissolution, si l'acide est volatil, le sel cristallise en prismes au fur et à mesure que l'acide se dégage : on l'obtient en traitant le carbonate de chaux par l'acide fluosilicique; il est sans usages.

SULFURES DE CALCIUM.

On connaît trois sulfures de calcium; il est probable qu'il y en a un plus grand nombre: ceux que l'on connaît sont les mono, bi et quintisulfures.

MONOSULFURE DE CALCIUM, CaS = 36 ou 450.

Ce sulfure est presque incolore, à peine soluble dans l'eau, qui est sans action sensible sur lui, même au bout d'un temps fort long. Sa dissolution aqueuse a une faible saveur alcaline et hépatique; il se dissout facilement dans l'eau saturée d'acide sulfhydrique en produisant un sulfhydrate de sulfure CaS, HS. Le monosulfure est phosphorescent et luit dans l'obscurité: on le nommait *phosphore de Canton*.

On peut préparer ce corps en chauffant au rouge un mélange de sulfate de chaux et de charbon, ou des fragments de sulfate de chaux dans la brasque d'un creuset en recouvrant ces fragments de poussière de charbon. On l'obtient également en faisant passer un

Digitized by Google

courant de gaz sulfhydrique sur de la chaux chauffée au rouge dans un tube de porcelaine. Il est sans usages, et est composé de :

Calcium.	55,55
Soufre.	44,45
	100,00

BISULFURE DE CALCIUM, CaS^2 = 54 ou 650.

Le bisulfure de calcium est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune rougeâtre; il cristallise en aiguilles prismatiques à 4 pans qui ont la même couleur que la dissolution; ils contiennent 3 équivalents ou 38,89 pour 100 d'eau de cristallisation. La saveur de ce sel est alcaline et fortement hépatique; les cristaux sont lentement solubles dans l'eau, dont 100 parties en dissolvent 25 à + 16°; l'eau bouillante en dissout au moins le double; il ne sert qu'à la préparation du bisulfure d'hydrogène.

Pour obtenir ce sulfure, on fait un mélange d'hydrate de chaux et de soufre, en parties égales, et d'eau que l'on fait bouillir; on filtre bouillant et par le refroidissement, les cristaux qui se forment acquièrent souvent une grande longueur; il est composé de :

Calcium.	37,03
Soufre.	62,97
	100,00

QUINTISULFURE DE CALCIUM, CaS^5 = 100 ou 1250.

Cette combinaison est incristalisable, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; les dissolutions sont fortement colorées en rouge. Quand on évapore la dissolution dans le vide on obtient une masse amorphe d'un beau jaune. On peut le préparer en traitant le monosulfure par l'eau et le soufre en excès et faisant bouillir : dans ce cas il est pur; ou en agissant de même avec un mélange de chaux hydratée et de soufre, mais, dans ce cas, le quintisulfure est toujours mêlé d'une certaine quantité d'hyposulfite, qui se rencontre de même avec le bisulfure : il est quelquefois employé pour le blanchiment en place de lessives alcalines; il est composé de :

Calcium.	20,03
Soufre.	79,97
	100,00

Digitized by Google

SULFATE DE CHAUX, CaO,SO8 =63 ou 850.

Le sulfate de chaux se trouve dans la nature sous deux états: anhydre, on le nomme *anhydrite*, et hydraté; ce dernier constitue la pierre à plâtre, ou gypse. Ces deux variétés minéralogiques sont faciles à distinguer, ce qui est important, car elles ne peuvent servir aux mêmes usages. La variété anhydre cristallise en prismes droits à base rectangle; la pierre à plâtre en prismes droits, mais sa base est un parallélogramme obliquangle. La variété anhydre raye la chaux carbonatée, et la pierre à plâtre est rayée par l'ongle. La densité de la variété anhydre est 2,9; celle de la pierre à plâtre est 2,3. Ce dernier contient 2 équivalents ou 21 pour 100 d'eau; et est représenté par la formule $CaO, SO^3, 2HO$. On trouve souvent le gypse en cristaux hémitropes qui affectent la forme d'un fer de lance; les faces des cristaux sont souvent courbes. Il se dépose toujours du sulfate de chaux hydraté en cristaux, de la variété trapézoïdale, dans les marais salants. On trouve aussi le gypse en masses concrétionnées qui constituent l'albâtre gypseux. Le gypse de Montmartre est un mélange de sulfate, de carbonate de chaux et d'un peu d'argile; sa composition est :

Sulfate de chaux.	70,39
Carbonate de chaux.	7,63
Argile.	3,21
Eau.	18,77
	100,00

On avait supposé que la qualité supérieure du plâtre de Montmartre était due à la chaux qui se produisait par la cuisson; mais la température n'est pas assez élevée pour décomposer le carbonate de chaux: il est probable que sa supériorité est due à un plus grand état de division. On le trouve en dissolution dans beaucoup d'eaux de source; celle des puits et des environs de Paris en est toujours saturée: il lui communique une saveur fade, et la rend impropre au savonnage, à la cuisson des légumes; il est difficile de la digérer.

M. Dumas, pendant son séjour aux eaux d'Aix en Savoie, a observé l'action de l'acide sulfhydrique mêlé de vapeur d'eau sur les différentes parties des salles de bain; il a vu, ainsi que nous l'avons fait observer, que les étoffes qui en étaient pénétrées se trouvaient profondément altérées : ainsi les rideaux tombaient en lambeaux. En traitant ces débris par l'eau distillée, il trouva qu'ils renfermaient

Digitized by Google

de l'acide sulfurique. Ainsi, dans ce corps poreux, l'eau saturée d'acide sulfhydrique avait absorbé l'oxygène de l'air qui l'avait transformé en acide sulfurique. Les pierres calcaires des murs, pénétrées de même d'eau chargée d'acide sulfhydrique qui avait subi la même transformation, s'étaient changées en sulfate de chaux. Il est donc probable que, dans la nature, il doit arriver que des sulfates de chaux sont produits par ce même phénomène, qui offre un grand intérêt au point de vue géologique.

Le sulfate de chaux hydraté s'exfolie quand on le chauffe sur une pelle ou près de la flamme d'une bougie; les feuilles blanchissent et deviennent opaques, sans qu'il y ait décrépitation. Chauffé perpendiculairement au plan des lames, il ne fait que s'exfolier à la flamme du chalumeau; mais, dans le sens des lames, il fond sur les bords en un émail blanc qui, au bout d'un certain temps, se réduit en poudre.

Le sulfate de chaux est très-peu soluble dans l'eau : son maximum de solubilité est à + 35°. M. Poggiale a déterminé la solubilité de ce sel à diverses températures; il a trouvé ainsi que 100 parties d'eau en dissolvent :

0,205	à	0°
0,219	à +	5°
0,233	à +	12°
0,241	à +	20°
0,249	à +	30°
0,254	à +	35°
0,252	à +	40°
0,251	à +	50°
0,248	à +	60°
0,244	à +	70°
0,239	à +	80°
0,231	à +	90°
0,217	à +	100°

La solubilité est la même à + 4° et à + 100°. Le sulfate de chaux semble ne pas se dissoudre toujours avec la même facilité, ce qui tient à la différence de cohésion qu'il peut présenter. Sa saveur est faible. La dissolution aqueuse de sulfate de chaux, évaporée lentement, le laisse déposer en aiguilles qui sont l'hydrate à 2 équivalents d'eau; cet hydrate chauffé à + 100° abandonne la moitié de son eau; à + 132°, il en abandonne les deux équivalents et devient

Digitized by Google

anhydre ; c'est le plâtre. Il est insoluble dans l'alcool, il est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau, et plus encore dans l'acide sulfurique, qui le transforme en bisulfate que l'eau décompose.

FABRICATION DU PLATRE.

Le plâtre n'est autre chose que le gypse ou sulfate hydraté qui a été rendu anhydre par la chaleur ; on a vu qu'il perdait entièrement son eau à + 132°. Mais, dans l'application en grand, on ne le chauffe pas qu'à cette température, qui serait insuffisante pour chasser l'eau du centre des morceaux un peu volumineux, à moins de prolonger l'action de cette température pendant très-longtemps. Il faut cependant se garder de le cuire à une température trop élevée, car il prendrait la même cohésion que le sulfate anhydre naturel, et ne serait plus apte à se combiner instantanément avec l'eau pour reproduire l'hydrate : si, au contraire, la déshydratation a été faite à une température convenable, lorsqu'on délaye le plâtre en poudre avec de l'eau de manière à en faire une bouillie claire, le plâtre se combine avec l'eau, et il en résulte une élévation de température sensible, le sulfate de chaux cristallise : les cristaux se croisant, la masse se solidifie : on dit alors que le plâtre *prend ;* en se solidifiant, il augmente sensiblement de volume et acquiert une assez grande solidité. Quand on le gâche clair, à 100 de plâtre on ajoute 90 d'eau, et 67 seulement pour le gâcher serré : il prend en $\frac{1}{4}$ d'heure au plus.

CUISSON DU PLATRE A BATIR.

Le mode de cuisson le plus ancien, et qui est encore le plus général, consiste à chauffer la pierre à plâtre dans des hangars recouverts d'un toit dont les tuiles sont convenablement écartées pour laisser passer la fumée et la vapeur d'eau sans laisser pénétrer la pluie (*fig.* 241 et 241 *bis*). On met la pierre en tas entre trois murs, en construisant des voûtes A, A, qui ont environ 40 centimètres de haut sur autant de large au niveau du sol. Ces voûtes règnent sur toute la profondeur du tas ; elles sont formées avec les pierres les plus grosses ; on les dispose de manière à ménager des vides par lesquels

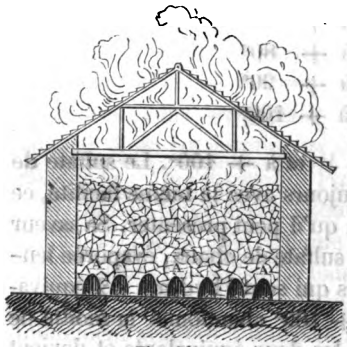


Fig. 241.

Digitized by Google

la flamme et l'air chaud peuvent pénétrer à travers toute la masse. On met au-dessus des voûtes les gros morceaux, réservant les plus petits pour le haut du tas; l'on recouvre avec la pierre en poudre grossière. On chauffe au moyen de bourrées de bois très-sec; on entretient le feu pendant dix heures au moins; puis on abandonne pendant six heures, durant lesquelles

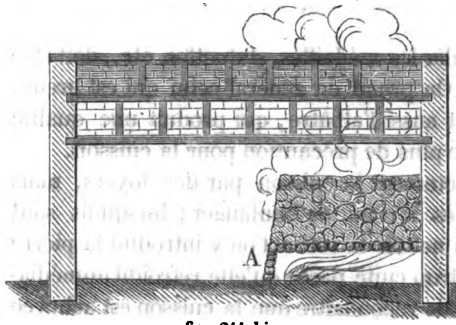


fig. 241 *bis*.

l'air qui traverse incessamment la masse s'échauffe en passant par les voûtes et achève la déshydratation. On reconnaît facilement que le plâtre est convenablement cuit à l'aspect que présente la pierre ; on reconnaît les morceaux qui ne le sont pas assez à ce que l'on y aperçoit encore des cristaux brillants, et ceux qui le sont trop pour les séparer; ceux qui sont trop cuits sont rejetés, ceux qui ne le sont pas assez sont passés à une autre cuite. Les morceaux de bonne qualité sont mis en poudre, soit au moyen de battes en bois dur, soit sous des meules, soit enfin dans des moulins à noix en fonte, lorsque la quantité est très-considérable; on le passe ensuite à travers des cribles pour le renfermer dans des sacs en grosse toile contenant 25 litres (ils ont 65 centimètres de haut et 30 de large).

Ce procédé donne toujours du plâtre très-inégalement cuit. Les parties qui ont été trop chauffées (ce sont les morceaux qui forment les voûtes) sont trop calcinés à l'extérieur ; ceux qui sont à la partie supérieure du tas sont bien moins calcinés. Cependant, lorsque le plâtre est pulvérisé, si on l'emploie peu de temps après sa cuisson, il prend assez facilement et est très-convenable pour les constructions et l'agriculture.

On obtient de bons résultats en cuisant le plâtre au moyen de la chaleur perdue qui s'échappe par les cheminées des fours à coke; dans ce cas on peut rendre la cuisson continue.

Dans les contrées où, la pierre à plâtre étant rare, on ne peut l'employer que pour des raccords, des scellements, et où l'on ne peut trouver toujours du plâtre cuit et convenable, on n'achète que la pierre à plâtre, et l'on en cuit un morceau de grosseur convenable dans le foyer des cuisines.

Digitized by Google

CUISSON DU PLATRE A MOULER.

Le plâtre qui sert à mouler les médailles, statuettes, etc., doit être fait avec du gypse choisi. On prend en général celui qui est grenu, à grains égaux, tendre, et aussi l'albâtre, qui produit une qualité supérieure, mais demande plus de précaution pour la cuisson.

Jamais on n'opère directement la cuisson par des foyers, mais dans des fours semblables à ceux de boulanger; lorsqu'ils sont arrivés au rouge-brun, on nettoie la sole et l'on y introduit la pierre à plâtre, qui ne peut être trop cuite parce qu'elle refroidit immédiatement le four. Il est facile de reconnaître que la cuisson est achevée à ce que les morceaux les plus épais ont perdu leur transparence jusqu'au centre. Lorsqu'il est cuit et refroidi, on le pile et le passe à travers des tamis de soie très-fins.

PLATRE ALUNÉ.

On prépare depuis six ou huit ans un plâtre particulier, qui acquiert beaucoup plus de dureté que le plâtre ordinaire et est susceptible de prendre le poli; on lui donne des teintes diverses que l'on peut mêler imparfaitement, de sorte qu'il ressemble au marbre. M. Kean, à qui l'on doit cette découverte, le prépare de la manière suivante: On choisit les gypses cristallisés, lamelleux ou fibreux, qui ne peuvent être employés aux usages précédents, ou les variétés d'albâtre; on les réduit en morceaux de dix centimètres au plus sur toutes leurs dimensions, séparant les morceaux colorés ou mêlés de parties terreuses qui peuvent servir pour les plâtres colorés : on les cuit dans un four continu chauffé au coke ou dans un four à réverbère, et l'on ne dépasse que le moins possible la température nécessaire à la déshydratation. Lorsqu'il est convenablement cuit, on le met dans une caisse à claire-voie que l'on plonge dans un vase contenant de l'eau qui tient en dissolution 12 pour 100 d'alun et à la température de + 40° au maximum; on laisse ainsi pendant trois heures, puis on soulève les caisses pour laisser égoutter la dissolution; on fait ensuite sécher sur le four à réverbère qui sert à la cuisson; et, quand la dessiccation est achevée, on cuit de nouveau au rouge-brun. Le plâtre aluné est ainsi achevé; on le broie sous des meules tournantes et le passe au blutoir. Il prend moins d'eau que le plâtre ordinaire; pour le gâcher on ajoute 60 parties d'eau à 100 de plâtre, et

Digitized by Google

cependant il faut une heure au moins pour qu'il se solidifie. Il peut remplacer le stuc avec avantage; quelquefois on ajoute en le gâchant un volume égal de sable siliceux très-fin qui donne un produit d'une grande dureté.

Le stuc que nous venons de nommer se fait en gâchant le plâtre avec une solution de gélatine, au lieu d'eau pure. La gélatine doit être incolore pour les stucs blancs. On les colore à volonté avec des oxydes ou des hydrocarbonates métalliques que l'on peut mêler en les gâchant pour produire les accidents de coloration, de marbrure, ce qui demande une certaine adresse de la part de l'ouvrier. On s'en sert seulement pour recouvrir les objets; quand il est solidifié, on le ponce pour unir la surface après l'avoir mouillée, et par-dessus on met au pinceau, en place de vernis, du même plâtre gâché avec une forte dissolution de gélatine que l'on égalise avec la main; on donne le poli en frottant avec un linge fin imbibé d'huile d'olive et de tripoli.

Depuis plusieurs années M. Dumesnil fabrique une pierre artificielle très-dure par le mélange suivant : on prend 7 kilogrammes d'alun en poudre, 6 kilogr. d'hydrate de chaux pulvérulent, 1 kilogr. d'ocre jaune ; on délaye le tout dans 500 litres d'eau; on dissout ensuite 1 kilogr. de colle forte dans 5 litres d'eau qu'on ajoute au mélange précédent; le tout sert à gâcher 900 litres de plâtre mêlés avec 450 litres de sable de rivière fin et pur. On coule dans des moules; la matière se solidifie lentement et acquiert une grande dureté. Les objets fabriqués avec cette matière qui doivent être placés à l'extérieur, peuvent être altérés par les eaux pluviales : on les préserve en recouvrant la surface de deux couches successives d'une dissolution de silicate de potasse marquant 25° à l'aréomètre de Baumé.

MOULAGE DES MÉDAILLES, RONDES BOSSES, ETC.

Les moulages des médailles et autres objets se font au moyen de quelques précautions sans lesquelles la reproduction serait imparfaite. On entoure la médaille dont on veut prendre l'empreinte avec un carton mince formant un rebord qui présente une saillie de 1 centimètre au plus; on frotte ensuite la médaille avec de l'huile pour empêcher l'adhérence du plâtre ; il est nécessaire d'essuyer entièrement la médaille avec un linge fin, afin qu'il n'en reste qu'un verni ; on prend avec un pinceau un peu de plâtre surfin délayé en bouillie très-claire, que l'on passe sur toute la surface de la médaille, et prin-

Digitized by Google

cipalement dans les cavités, qui pourraient sans cela retenir de l'air; il en résulterait des bulles dans l'empreinte. Cette opération achevée, on coule immédiatement du plâtre fin délayé, plus serré que le précédent, jusqu'au haut du cercle de carton. Quand il est solidifié, le moule étant renversé après avoir détaché le carton, une faible secousse suffit pour le détacher de la médaille.

Le moule ainsi obtenu sert ensuite à reproduire l'empreinte de la médaille indéfiniment : on entoure le moule de carton, comme la médaille ; on le frotte d'huile ou d'une eau de savon un peu forte, et l'on opère ensuite comme il vient d'être dit.

Lorsque les objets que l'on veut mouler sont en rondes bosses, on est obligé de faire les moules de plusieurs pièces : pour cela on dispose des fils dans des positions convenables, et, lorsque le plâtre est en partie solidifié, on les enlève de manière à couper le plâtre très-droit, puis on le laisse solidifier : on peut alors enlever chacune des pièces, que l'on relie quand on veut couler les modèles : il faut que toutes les parties du moule soient frottées d'huile, afin qu'on puisse les détacher ensuite facilement sans altérer le buste, la statue, etc., que l'on a coulé.

Lorsque l'eau contient du sulfate de chaux en dissolution et qu'on l'évapore, il se forme un dépôt cristallin ; c'est un hydrate de sulfate de chaux qui ne contient qu'un seul équivalent d'eau de cristallisation, et qui est représenté par CaO, SO^3, HO.

Le sulfate de chaux est employé non-seulement pour les constructions et les moulages, mais encore pour plusieurs usages importants des arts chimiques. Il sert à transformer le carbonate d'ammoniaque brut en sulfate, en filtrant la dissolution de ce carbonate à travers des couches de plâtre ; à absorber en grande partie l'ammoniaque qui se dégage à l'état de carbonate pendant la distillation de la houille pour préparer le gaz d'éclairage ; on mêle aussi le sulfate de chaux, comme celui de baryte, aux pâtes de papier, pour lui donner un poids considérable. C'est ce papier qui sert aux épiciers à peser les marchandises au détail. On a fabriqué des papiers qui contenaient 400 de plâtre et 100 de pâte ; mais ils offraient trop peu de solidité : on n'en met ordinairement que 300. On s'en sert souvent pour mêler frauduleusement aux couleurs ; on en fait des dalles poreuses qui servent à absorber l'eau de certains produits, comme la fécule et quelques sels ; enfin l'agriculture en fait usage. On a remarqué en effet que, cru ou cuit, il exerçait une action très-favorable sur le développement des plantes légumineuses, luzerne, trèfle, sainfoin, vesces, pois, etc.

Digitized by Google

Le rôle que joue le plâtre dans ce cas n'est pas expliqué d'une manière claire. L'explication est rendue plus difficile par deux circonstances : la première, c'est qu'il n'agit que sur les plantes de la famille des légumineuses ; la seconde, c'est qu'il n'agit pas favorablement sur ces plantes dans tous les terrains ; ainsi il paraît que, du côté de Montpellier, les essais que l'on a tentés à diverses reprises n'ont donné que des résultats négatifs ou même mauvais.

BISULFATE DE CHAUX, $CaO, SO^3 + SO^3 HO$.

Ce sel se produit quand on traite à chaud le sulfate de chaux anhydre avec de l'acide sulfurique monohydraté : on obtient bientôt une masse en grains cristallins, que l'on dessèche sur des briques absorbantes sous une cloche avec de la chaux, parce que le sel se décompose par l'action de l'eau.

HYPOSULFATE DE CHAUX, CaO, S^2O^5, =100 ou 1250.

Ce sel est très-soluble ; 100 parties d'eau en dissolvent 40,6 à + 19° et 125 à + 100°. Par le refroidissement la dissolution saturée bouillante laisse déposer des cristaux transparents qui contiennent 4 équivalents ou 26,34 d'eau. On le prépare en traitant l'hyposulfate de manganèse par l'hydrate de chaux ; il est sans usages et composé de :

Chaux.	28
Acide hyposulfurique. .	72
	100

SULFITE DE CHAUX, $CaO\ SO^2$ = 60 ou 750.

Le sulfite de chaux est presque insoluble dans l'eau pure ; il se dissout quand l'eau contient de l'acide sulfureux. On l'obtient par double décomposition. La dissolution du sel au moyen de l'acide sulfureux peut cristalliser en petits prismes qui contiennent 2 équivalents d'eau.

On a quelquefois employé ce sel pour ralentir des fermentations qui étaient tumultueuses. M. Melsens avait proposé son emploi pour le traitement des jus de betteraves : ce moyen empêchait toute fer-

Digitized by Google

mentation, et prévenait ainsi la formation du sucre incristallisable. Il est composé de :

Chaux.	46,66
Acide sulfureux . .	53,34
	100,00

HYPOSULFITE DE CHAUX, $CaO, S^2O^2 = 76$ ou 950.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; la dissolution évaporée à une très-douce chaleur donne des prismes à 6 pans, volumineux, transparents, contenant 6 équivalents ou 41,5 pour 100 d'eau ; ils sont un peu efflorescents ; la dissolution chauffée à l'ébullition laisse déposer du soufre, il ne reste que du sulfite en dissolution.

SÉLÉNIATE DE CHAUX, CaO, SeO^3.

La constitution et les propriétés de ce sel sont les mêmes que celles du sulfate ; il a la même forme cristalline, les cristaux contiennent de même 2 équivalents d'eau ; il n'est pas plus soluble, et peut s'obtenir par double décomposition.

SÉLÉNITE DE CHAUX, CaO, SeO^2.

La même ressemblance existe entre le sélénite et le sulfite de chaux ; seulement le sélénite cristallin est doux au toucher, un peu onctueux. Quand on le chauffe au rouge naissant dans un tube de verre, il fond, l'attaque et finit par le percer. Ce sel se dissout dans l'eau qui contient de l'acide sélénieux, et par l'évaporation on obtient des cristaux de bisélénite en forme de prismes inaltérables à l'air.

Les tellurate et tellurite sont à peine solubles et à peine connus ; on peut les obtenir par double décomposition . ils sont tous deux plus solubles à chaud qu'à froid.

CARBONATE DE CHAUX, $CaO, CO^2 = 50$ ou 625.

Le carbonate de chaux est le sel le plus abondamment répandu dans la nature ; il constitue, non-seulement des roches, mais des terrains dans tous les âges des formations géologiques, depuis les terrains

Digitized by Google

primitifs jusqu'aux terrains d'alluvion les plus récents, sous forme de marbres de différente nature, saccharoïdes ou compactes, de calcaires de toute forme, souvent remplis de débris de coquilles marines, fluviatiles ou terrestres; la craie, les marnes, sont aussi des calcaires plus ou moins purs. Les coquilles sont presque entièrement composées de carbonate de chaux, et, dans beaucoup de contrées maritimes, elles servent à la fabrication de la chaux; les coraux, etc., le test des crustacés en contiennent, ainsi que les os des animaux vertébrés. Une circonstance assez remarquable, c'est que la quantité de phosphate de chaux diminue et celle de carbonate de chaux augmente à mesure que les animaux appartiennent à des ordres moins élevés. Les coquilles des œufs des oiseaux sont aussi en carbonate de chaux. C'est pourquoi, dans les fermes situées dans les pays dont le sol n'en fournit pas, on met de gros pains de craie que les poules vont becqueter par instinct pour fournir à leurs œufs la matière qui leur est nécessaire. Souvent on le trouve en cristaux dont les formes varient beaucoup, quoique dérivant toutes d'une même forme primitive qui est le rhomboèdre, et forme ainsi une première variété qui est la plus abondante et que l'on désigne sous le nom de *spath calcaire*. Toutes les formes secondaires de cette première espèce peuvent être facilement ramenées au rhomboèdre par le clivage. Les belles variétés qui viennent d'Islande, qui sont d'une limpidité et d'une pureté parfaite, et dont les beaux rhomboèdres se vendent fort cher, résultent du clivage de gros cristaux de la forme dodécaèdre scalène (variété nommée *métastatique*); ils servent à des expériences de polarisation, et à montrer le phénomène de double réfraction. La seconde variété de carbonate de chaux, que l'on nomme *arragonite*, en est distinguée par une forme cristalline incompatible avec la précédente. La forme dominante est un prisme hexaèdre, produit par la réunion de prismes droits rhomboïdaux :

Le carbonate de chaux est, comme on le voit, un corps dimorphe. L'analyse ayant trouvé dans beaucoup de variétés d'arragonite des quantités sensibles de strontiane, Haüy avait attribué exclusivement à la présence de ce corps la différence de forme; et il est probable qu'il n'avait pas tort. Ces deux variétés diffèrent en outre un peu par leur densité : celle du spath calcaire étant 2,7, celle de l'arragonite est 2,8 à 2,9. La dureté de l'arragonite est beaucoup plus grande que celle du spath calcaire. On peut en outre facilement distinguer ces deux variétés par l'action de la chaleur : si l'on expose un fragment d'arragonite à la flamme d'une bougie, il se disperse très-

Digitized by Google

facilement en poudre, tandis que si l'on chauffe un morceau de spath, il reste entier; et, si l'on continue l'action du chalumeau, on le transforme en chaux, ce dont il est facile de s'assurer en humectant légèrement le creux de la main pour y mettre le fragment qui a été chauffé : la chaleur produite par la combinaison de la chaux avec l'eau cause un sentiment de brûlure très-vif, qui agit immédiatement. Si l'on examine à la loupe les parcelles produites par l'action de la chaleur sur l'arragonite, pourvu qu'on n'ait pas chauffé au rouge, on voit que ces fragments ont la forme rhomboédrique. Ce changement est du même ordre que celui que l'on observe dans le soufre prismatique, qui spontanément se transforme peu à peu en petits octaèdres.

Le carbonate de chaux se trouve en dissolution dans la plupart des eaux qui le dissolvent surtout au moyen de l'acide carbonique qu'elles contiennent naturellement ou qu'elles ont pris dans l'air : quelques-unes, très-chargées d'acide carbonique, contiennent une assez grande quantité de carbonate de chaux pour être incrustantes. Les eaux chargées de carbonate de chaux, lesquelles filtrant à travers les terres, rencontrent des espaces vides, comme les grottes, tombent en gouttes, abandonnent peu à peu du carbonate de chaux aux voûtes par leur évaporation, et produisent ainsi peu à peu des cônes pendants, plus ou moins réguliers, que l'on nomme *stalactites*. La portion des gouttes, non évaporée, qui tombe sur le sol, s'évaporant à son tour, forme des dépôts du même genre ; ce sont des cônes ascendants que l'on nomme *stalagmites*. Ces deux cônes, s'allongeant incessamment, finissent souvent par se joindre, et produisent ainsi des espèces de colonnes. Ces dépôts, composés de cristaux, reflètent vivement la lumière des torches des visiteurs. Ces grottes sont fréquentes ; les plus voisines de Paris sont celles d'Arcis près d'Avallon, et de Caumont près de Rouen.

Dans le voisinage des sources incrustantes, aux bains de San-Felipe, à Royat, à Saint-Allyre, les habitants moulent des médailles, de petits bas-reliefs, en aspergeant de temps en temps l'intérieur de moules préalablement huilés comme pour le moulage en plâtre; lorsque l'eau est évaporée, ils recommencent jusqu'à ce que les moules soient remplis. Quelquefois ils aspergent de la même manière des nids d'oiseaux, de petits paniers dans lesquels ils disposent des fruits, du feuillage, et renouvellent l'opération jusqu'à ce que la couche calcaire incrustante ait une assez grande épaisseur pour présenter de la solidité.

Digitized by Google

Les eaux incrustantes déposent leur carbonate de chaux dans les tuyaux qui servent à les conduire, et finissent par en diminuer tellement le diamètre qu'ils ne fournissent plus la quantité d'eau qu'ils doivent débiter; c'est ce qui arrive pour les tuyaux qui amènent l'eau d'Arcueil à Paris. On est forcé de démonter les tuyaux et de les remplacer; car on ne peut en retirer le dépôt calcaire qu'en les brisant. Ce dépôt n'est pas cristallisé comme dans les stalactites, mais en masse concrétionnée, souvent nuancée et susceptible d'un assez beau poli : c'est un véritable albâtre calcaire.

Le carbonate de chaux est presque insoluble dans l'eau qui ne contient pas d'acide carbonique; il est infusible, si ce n'est quand on le renferme dans un cylindre de fer parfaitement fermé : l'acide carbonique, ne trouvant pas d'issue, reste combiné, et la masse entre en fusion. Lorsque l'on ouvre le tube convenablement refroidi, on trouve le carbonate de chaux en masse dont la cassure saccharoïde lui donne tout à fait l'apparence des beaux marbres statuaires. Cette expérience, due à Darcet, a fait penser que les marbres de cette nature devaient avoir été formés par l'action de la chaleur sous pression. Cependant on y trouve souvent des cristaux de bisulfure de fer en dodécaèdres pentagonaux, qui remplissent exactement la cavité d'où on les retire; ces cristaux n'ont pas pu se produire après la formation du marbre, et ils n'auraient pas résisté à la chaleur nécessaire pour opérer la fusion du carbonate de chaux. Dans plusieurs expériences directes faites dans le but de vérifier comment se comporterait le mélange de bisulfure de fer et de carbonate de chaux, nous avons trouvé la masse constamment et également pénétrée de sulfure de fer. Chauffé à vase ouvert, il perd son acide carbonique, il reste la chaux caustique; si le vase est en partie clos comme une cornue munie d'un tube pour recueillir le gaz, la décomposition ne s'opère qu'à une température beaucoup plus élevée. Il est anhydre; M. Becquerel a cependant obtenu des cristaux de carbonate de chaux hydraté en faisant bouillir dans 6 parties d'eau un mélange de 1 partie d'hydrate de chaux pulvérulent et de 3 de sucre. Lorsque la dissolution est opérée, on filtre bouillant. Au bout de quelques jours on trouve des rhomboèdres très-aigus, parfaitement nets, qui contiennent 5 équivalents ou 47,28 pour 100 d'eau. Ces cristaux fondent, à + 80°, dans cette eau de cristallisation, mais la fusion est pâteuse, et peu à peu la matière reste sèche et en poudre blanche. Ces cristaux, placés dans l'alcool bouillant, deviennent d'un blanc de lait, sans se déformer, et perdent 2 équivalents d'eau.

Digitized by Google

On prépare quelquefois du carbonate de chaux, par double décomposition, dans les laboratoires, pour en obtenir de la chaux pure; il est important, dans ce cas, de n'employer que du carbonate d'ammoniaque comme précipitant, et du nitrate de chaux, et non du chlorure de calcium; car autrement on ne serait pas certain d'avoir de la chaux pure. En effet, quand on précipite un sel de chaux dissous par un carbonate alcalin, le dépôt pulvérulent d'abord ne tarde pas à se mettre en petits cristaux, qui ne sont pas hydratés, mais contiennent toujours une petite quantité d'eau mère interposée et que les lavages ne peuvent entraîner. C'est pourquoi, si l'on s'est servi de carbonates de potasse ou de soude, la chaux en contiendra toujours un peu, à l'état de combinaison avec l'acide du sel de chaux. C'est pourquoi il faut employer le carbonate d'ammoniaque dont tous les sels sont décomposés ou volatilisés par la chaleur, mais ce n'est pas suffisant, car, si l'on a versé du carbonate d'ammoniaque dans une dissolution de chlorure de calcium, il s'est produit du chlorure d'ammonium ou chlorhydrate d'ammoniaque qui, retenu dans l'eau mère interposée, se décompose par le carbonate de chaux lorsqu'on vient à commencer à chauffer, en donnant du chlorure de calcium qui reste mêlé à la chaux et du carbonate d'ammoniaque beaucoup plus volatil que le chlorhydrate de cette base. $CaO,CO^2 + NH^4Cl = CaCl + NH^4O,CO^2$; et la chaux qui reste après la calcination ne peut pas être pure. Mais, si l'on traite le nitrate de chaux par le carbonate d'ammoniaque, le nitrate d'ammoniaque qui reste dans l'eau d'interposition éprouve la même décomposition que le chlorhydrate par la même raison, et il reste du nitrate de chaux; mais ce sel se décompose avant le carbonate de chaux lui-même, et il ne reste alors que de la chaux pure.

Le carbonate de chaux est employé à des usages si connus qu'il n'est pas nécessaire d'en parler; le plus important est la fabrication de la chaux.

CARBONATE DE SOUDE ET DE CHAUX, $NaO,CO^2 + CaO,CO^2 + 5$ HO Gay-Lussite.

Ce carbonate double a été trouvé par M. Boussingault, à Mérida, dans l'Amérique du Sud. Il est en cristaux qui sont insolubles dans l'eau. Si on les calcine, ils perdent 5 équivalents ou 30,3 pour 100 d'eau; et si alors on les traite par l'eau, on dissout le carbonate de soude. Il est composé de :

Digitized by Google

Carbonate de soude.	37,00
Carbonate de chaux.	34,96
Eau.	28,04
	100,00

BORATE DE CHAUX, CaO,BO^3.

Ce sel est presque insoluble, et sans usages; on le rencontre, au Pérou, à l'état de borate double de chaux et de magnésie.

SILICATE DE CHAUX.

On trouve dans la nature deux silicates de chaux, l'un anhydre, l'autre contenant 6 équivalents d'eau, et dans beaucoup de minéraux complexes on trouve le silicate de chaux associé à d'autres silicates. On en produit du même genre dans quelques opérations métallurgiques pour lesquelles on emploie la chaux comme fondant, lorsque les gangues sont argileuses ou quand c'est l'argile qui sert de fondant, parce que la gangue est calcaire.

Nous aurons souvent occasion de citer ces exemples en traitant de l'extraction des métaux.

BOROSILICATE DE CHAUX.

On trouve dans la nature la chaux combinée avec les acides borique et silicique, constituant une espèce minéralogique que l'on a nommée *datholit*, dont la forme dérive d'un prisme droit rhomboïdal; sa densité est 2,98; elle raye le fluorure de calcium; elle est composée de :

Chaux.	35,5
Acide silicique.	36,5
Acide borique.	24,0
Eau.	4,0
	100,0

Digitized by Google

PHOSPHATES DE CHAUX, PHOSPHATE BASIQUE.

Le phosphate de chaux se trouve dans la nature très-abondamment répandu. Quoique les analyses que l'on fait des carbonates de chaux naturels n'en indiquent presque jamais, il est certain qu'ils en contiennent tous des quantités plus ou moins sensibles, puisque les terrains non cultivés, et dans lesquels on ne peut pas attribuer le phosphate de chaux aux engrais, en contiennent toujours des quantités notables; le même résultat se présente si l'on recherche l'iode dans l'eau de la mer, dans laquelle il est très-difficile de le déceler, si ce n'est par des recherches très-délicates; cependant on le trouve en quantité très-sensible dans certaines plantes qui le prennent à cette eau : les plantes terrestres tirent de même leur phosphate de chaux des carbonates, qui en contiennent comme l'eau de mer contient de l'iode. Le phosphate de chaux est souvent en beaux cristaux très-nets, en prismes hexaèdres, quelquefois colorés en belles nuances, violette, rouge clair, bleue, verte, jaune-verdâtre, orangée, etc. Ce minéral est nommé *apatite :* sa dureté est assez grande pour rayer quelquefois le verre; sa densité est de 3,1 à 3,2; une variété est presque noire. Dans l'Estramadure d'Espagne on le trouve en masse compacte; il est très-abondant dans les os des mammifères, dont il fait les quatre cinquièmes, le reste est du carbonate de chaux : il s'en trouve un peu moins dans les os des vertébrés terrestres non mammifères moins dans ceux des poissons, très-peu dans les coquilles des mollusques et les carapaces des crustacés. Dans tous ces états il contient des traces de chlorure et de fluorure de calcium. Le phosphate de chaux, dans ces différents cas, a pour composition $(CaO)^3 + PO^5$. On lui donne souvent le nom de phosphate basique; son équivalent est 156 ou 1950. Il est sensiblement insoluble dans l'eau pure; mais il se dissout dans l'eau qui contient un acide, même l'acide carbonique; et c'est par ce moyen que le phosphate de chaux nécessaire à la formation des grains des céréales peut y arriver. Il est infusible et indécomposable par la chaleur; on le prépare en traitant la dissolution d'un sel de chaux par le phosphate de soude basique, $(NaO)^3, + PO^5$; il forme un précipité gélatineux; il est composé de :

Chaux	54,23
Acide phosphorique . .	45,77
	100,00

Digitized by Google

Les phosphates naturels contiennent presque toujours du fluorure et du chlorure de calcium, quelquefois de l'arseniate de chaux; le florure est plus habituel. Les échantillons cristallisés ont pour composition moyenne :

Phosphate de chaux.	92
Fluorure de calcium.	7
Chlorure de calcium.	1
	100

Quelques-uns sont mêlés avec des carbonates de chaux, de fer, de magnésie, de l'argile; ce sont des variétés terreuses.

PHOSPHATE NEUTRE, $(CaO)^2,HO,PO^5$ = 137 ou 1712,5.

Cette combinaison est aussi peu soluble que le sel précédent : on l'obtient par double décomposition en traitant la dissolution d'un sel de chaux par le phosphate neutre de soude, $(NaO)^2,HO,PO^5 + 24\ HO$. Ce précipité a une apparence un peu gélatineuse; mais peu à peu, en se déposant, il se met en poudre cristalline. Ces cristaux contiennent 4 équivalents ou 21,9 pour 100 d'eau de cristallisation. On rencontre ce sel dans quelques eaux minérales qui le dissolvent par le moyen de l'acide carbonique qu'elles contiennent. Ce phosphate perd son eau de cristallisation seulement lorsqu'on le chauffe à l'étuve à + 100°. C'est ce sel que l'on obtient par précipitation dans les analyses. Ce n'est que sous ce point de vue qu'il est important de connaître sa composition; il contient :

Chaux.	40,87
Eau.	6,57
Acide phosphorique. .	52,56
	100,00

PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX, $CaO,\ (HO)^2,PO^5$ = 118 ou 1475.

Ce sel est souvent nommé improprement biphosphate de chaux; il est entièrement soluble dans l'eau; en évaporant la dissolution à consistance sirupeuse, il se forme, par le refroidissement, de petits cristaux en forme d'écailles d'un éclat nacré, qui attirent l'humidité de l'air et deviennent un liquide visqueux. Ce sel a une réac-

Digitized by Google

tion et une saveur acides très-prononcées. Lorsqu'on le chauffe, il perd peu à peu son eau, et, à la chaleur rouge, il fond en un verre transparent, incolore, qui n'est plus soluble dans l'eau; ce n'est plus du phosphate ordinaire, mais du métaphosphate neutre qui est représenté par la formule CaO,PO^5, et est tout à fait insoluble dans l'eau.

On a vu à la préparation du phosphore que l'on obtenait ce corps en chauffant ce phosphate avec du charbon; il est composé de :

Chaux.	23,72
Eau.	15,25
Acide phosphorique. .	61,03
	100,00

Il n'est pas indifférent de verser le sel de chaux dans un phosphate alcalin ou le phosphate alcalin dans un sel de chaux; dans ce dernier cas on a vu que l'on obtenait le phosphate neutre $(CaO)^2$, HO,PO^5; dans le premier on obtient une autre combinaison représentée par $(CaO)^8$, $3\ PO^5$, qui est un mélange ou plutôt une combinaison de 1 (CaO^2),HO,PO^5) avec 2 ($CaO)^3$,PO^5). Ce précipité se prend en masse gélatineuse qui donne à la liqueur une apparence opaline: il est très-difficile à laver. Quand il est calciné, il contient :

Chaux.	51,26
Acide phosphorique. . .	48,74
	100,00

Nous avons cité l'emploi du biphosphate de chaux pour la fabrication du phosphore; il sert à obtenir les phosphates alcalins. Le phosphate naturel de l'Estramadure sert de pierre à bâtir, et pourrait être exporté pour servir à l'agriculture, et procurer ainsi aux terres le phosphate de chaux, que souvent elles ne contiennent pas en assez grande quantité, surtout pour le froment.

Le biphosphate de chaux sert dans les laboratoires à préparer les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque en le traitant par des dissolutions de leurs carbonates : il est plus économique de commencer la décomposition par des sulfates de potasse, de soude ou d'ammoniaque, puis d'achever avec les carbonates.

$$CaO,(HO)^2,PO^5 + \left.\begin{matrix} KO \\ NaO \\ NH^4O \end{matrix}\right\} SO^3 = \left.\begin{matrix} KO \\ NaO \\ NH^4O \end{matrix}\right\} (HO)^2,PO^5 + CaO,SO^3$$

La liqueur étant filtrée, on ajoute du carbonate de la base dont on

Digitized by Google

a employé le sulfate, jusqu'à ce que la liqueur ait acquis une légère réaction alcaline. Le sulfate de chaux ne se produit pas immédiatement; il faut agiter, et la réaction a lieu.

Pour opérer dans des conditions convenables, on prend une quantité déterminée de la dissolution du biphosphate, on l'évapore à siccité, et l'on chauffe ensuite au rouge pour le fondre : on sait ainsi ce que la dissolution contient du phosphate CaO,PO^5. Pour 100 de ce phosphate anhydre il faut 70 de sulfate de soude, 88 de sulfate de potasse, 66 de sulfate d'ammoniaque, ces trois sels supposés secs.

PHOSPHITE DE CHAUX, $CaO, (HO)^2,PO^3 = 102$ ou 1275.

Le phosphite de chaux est très-peu soluble dans l'eau; il cristallise par l'évaporation spontanée de sa dissolution : si on la fait bouillir, il se forme un précipité nacré insoluble. On l'obtient par double décomposition au moyen de dissolutions un peu concentrées. Il est sans usages.

HYPOPHOSPHITE DE CHAUX, $CaO,(HO)^2, PO = 86$ ou 1075.

Ce sel, très-soluble, cristallise en prismes droits à 4 pans, nacrés, flexibles, inaltérables à l'air; il est insoluble dans l'alcool; il ne contient que de l'eau de constitution et d'interposition, cette dernière fait décrépiter les cristaux quand on les chauffe un peu; si l'on élève la température, le sel se décompose en même temps que l'eau; il se produit du phosphate de chaux et de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. On obtient facilement ce sel en faisant bouillir du lait de chaux avec du phosphore, tant qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré. En filtrant la liqueur bouillante, elle cristallise par le refroidissement. Ce sel est sans usages; il est composé de :

Chaux.	32,56
Eau.	20,93
Acide hypophosphoreux. .	46,51
	100,00

ARSENIATE DE CHAUX.

L'acide arsénique forme avec la chaux les mêmes combinaisons que l'acide phosphorique. On n'a pas examiné si l'acide arsénique

Digitized by Google

jouissait des mêmes facultés isomériques et produisait des sels analogues aux pyro et métaphosphates.

ARSENIATE NEUTRE, $(CaO)^2,AsO^5 = 171$ ou 2137,5.

On trouve ce sel dans la nature, à Wittichen en Souabe, à Sainte-Marie aux mines etc., en masses mamelonnées et en aiguilles dont la densité est 2,54. On lui donne le nom de *pharmacolithe ;* il est insoluble dans l'eau ; il est incolore ; celui que l'on trouve dans la nature est quelquefois coloré en rose par l'arséniate de cobalt. Il contient 6 équivalents ou 24 pour 100 d'eau. On l'obtient par double décomposition, en versant lentement une dissolution d'arséniate de soude dans une de chlorure de calcium. Il est sans usages ; il contient étant, sec :

Chaux.	32,75
Acide arsénique. . . .	67,25
	100,00

ARSENIATE DE CHAUX BASIQUE, $(CaO)^3,AsO^5 = 199$ ou 2487,5.

Ce sel, analogue au phosphate basique, s'obtient en traitant le sel précédent par l'ammoniaque ; il est insoluble dans l'eau.

ARSENIATE DE CHAUX, $CaO,AsO^5 = 143$ ou 1787,5.

On obtient ce sel en ajoutant à l'arseniate neutre une quantité convenable d'acide arsénique en dissolution, et en chauffant il se dissout comme le biphosphate de chaux.

L'arseniate de chaux peut se combiner en deux proportions avec l'arseniate d'ammoniaque ; les deux combinaisons sont peu solubles ; l'une, qui a pour formule $2(CaO,AsO^5) + NH^4O + 13HO$, correspond à l'arséniate basique dans lequel 1 équivalent de chaux est remplacé par 1 équivalent d'oxyde d'ammonium : celui-ci est un peu soluble, plus à chaud qu'à froid, et peut cristalliser par le refroidissement en lames rhomboïdales ; on l'obtient, par double décomposition, en traitant une dissolution de nitrate de chaux par une de sous-arseniate d'ammoniaque. La seconde combinaison est représentée par la for-

Digitized by Google

mule $(CaO)^2,AsO^5+(NH^4O)$, qui se précipite; quand on traite l'arséniate de chaux par l'acide nitrique en ajoutant de l'ammoniaque, le sel se précipite immédiatement; il contient 2 équivalents ou 23,8 pour 100 d'eau, à l'état de cristaux rhomboïdaux.

ARSENITE DE CHAUX, $(CaO)^2,AsO^3 = 155$ ou 1937,5.

Ce sel, insoluble dans l'eau pure, peut être précipité par double décomposition, mais il est soluble dans l'eau qui contient du nitrate, du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque : aussi ne peut-il pas être obtenu par double décomposition dans des liquides qui contiendraient l'un de ces sels; il est soluble dans les acides qui forment des sels solubles avec la chaux. Le précipité contient de l'eau de combinaison que l'on peut éliminer par la chaleur; quand il est sec, il contient :

Chaux.	36,12
Acide arsénieux.	63,88
	100,00

CYANURE DE CALCIUM, $CaCy = 46$ ou 575.

On obtient toujours cette combinaison directement. Ce cyanure est soluble; on n'a pas pu l'obtenir cristallisé ni solide, parce qu'en cherchant à concentrer la liqueur il se décompose en même temps que l'eau, en donnant du carbonate de chaux qui se dépose, et du carbonate d'ammoniaque qui se dégage avec de l'hydrogène. $CaCy$ ou $Ca, C^2N + 6\,HO = CaO,CO^2 + NH^4O,CO^2 + 2\,H$. Il a été peu examiné; il doit être composé de :

Calcium.	43,47
Cyanogène.	56,53
	100,00

SULFOCYANURE DE CALCIUM, CaS,CyS ou $Ca, C^2N,S^2 = 78$ ou 975.

Le sulfocyanure de calcium est extrêmement soluble dans l'eau et déliquescent : aussi ne peut-on que difficilement le faire cristalliser; on l'obtient assez facilement en cristaux aciculaires de sa

Digitized by Google

dissolution alcoolique. Ces cristaux, qui contiennent 3 équivalents ou 25,46 pour 100 d'eau, s'effleurissent dans le vide sec par la chaleur de l'étuve à + 100°. On élimine facilement 2 des 3 équivalents d'eau; mais, quand on veut chasser le dernier équivalent en élevant la chaleur, le sel se décompose dès la température de + 170°; il ne reste enfin que du sulfure de calcium, ce qui a fait penser que l'eau dans cette dernière proportion est essentielle à sa contitution. Il est probable cependant que ce n'est qu'une action semblable à celle qui produit la décomposition de la dissolution de cyanure quand on l'évapore.

MAGNÉSIUM, Mg. = 12,6 ou 158.

Ce métal est blanc comme l'argent; son éclat est très-vif; il est malléable, sans être mou; il se laisse limer; il fond à la même température que l'argent. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire; mais, à la température rouge, il brûle en produisant une flamme éclatante; il s'enflamme à chaud dans le chlore, en se combinant avec lui; l'eau est sans action sur ce métal à la température ordinaire. On peut l'obtenir par la voie électrique comme les métaux précédents, à l'état d'amalgame. Il est plus difficile de le séparer du mercure que les métaux précédents, parce qu'à la température élevée qui est nécessaire pour distiller les dernières portions de mercure, il réduit une certaine quantité de silicium.

On obtient le magnésium plus facilement en faisant passer du potassium ou du sodium sur du chlorure de magnésium anhydre, chauffé au point de commencer à fondre; l'opération peut très-bien se faire dans un tube de verre vert; au moment où le métal alcalin réagit sur le chlorure, il y a une sorte de détonation; on laisse refroidir lentement, pour éviter autant que possible la rupture du tube; quand le refroidissement est complet, on traite par l'eau pour dissoudre le sel non décomposé et le chlorure de potassium ou de sodium qui résulte de la réaction : on trouve alors le magnésium en petits globules brillants. C'est H. Davy qui l'a obtenu le premier par l'action de la pile; puis M. Bussy l'a obtenu par le potassium, au moyen de la méthode qui avait servi à M. Wœhler pour obtenir l'aluminium, etc. Il est sans usages; on le trouve souvent dans la nature, à l'état de combinaison, jamais métallique.

Digitized by Google

OXYDE DE MAGNÉSIUM ou MAGNÉSIE, MgO = 20,6 ou 258.

On ne connaît qu'un seul oxyde de magnésium, c'est la magnésie : on l'avait confondu avec la chaux. C'est Black qui, en 1755, montra que c'était un corps tout à fait différent et d'une espèce particulière.

La magnésie se rencontre dans la nature assez abondamment, mais cependant en beaucoup moindre quantité que la chaux ; elle entre dans la constitution de quelques roches dont la plus importante est la *dolomie*, qui est un carbonate de chaux et de magnésie que nous avons eu occasion de citer en parlant de diverses variétés de pierre à chaux, les talcs, etc.

Cet oxyde est blanc, pulvérulent, presque insipide, dur au toucher ; il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, et, comme la chaux, il est moins soluble à chaud qu'à froid. Selon M. Fife, il faut 36000 parties d'eau bouillante et seulement 542 parties d'eau froide pour en dissoudre une de magnésie, elle verdit cependant le sirop de violette, et ramène au bleu le papier de tournesol rougi : sa densité est 2,3. La magnésie est infusible et communique son infusibilité aux corps dans la composition desquels elle entre, ou au moins diminue beaucoup leur fusibilité. Elle se combine avec l'eau, quand on la met calcinée en contact avec celle-ci ; il n'y a pas cependant élévation sensible de température : il en résulte un monohydrate dans lequel l'eau est bien moins fortement retenue que dans les hydrates des oxydes précédents ; car il n'est pas nécessaire d'employer une très-forte chaleur pour le décomposer.

La magnésie anhydre ou calcinée s'obtient en chauffant l'hydrocarbonate pulvérulent ; il faut maintenir la chaleur rouge pendant assez de temps pour que tout l'acide carbonique soit dégagé ; on la nomme souvent alors *magnésie blanche*. Elle est employée en médecine contre les aigreurs, qu'elle détruit en saturant les acides qui se produisent dans l'estomac ; elle est purgative ; on en prend de 4 à 16 grammes que l'on délaye dans l'eau. On en fait des tablettes qui sont composées de :

Magnésie.	1
Sucre en poudre. . . .	5

On fait une pâte de consistance convenable au moyen de mucilage de gomme adragante.

Digitized by Google

On en prépare une médecine qui purge sans coliques, d'après la formule suivante, indiquée par M. Mialhe ; on prend :

Magnésie.	8 grammes;
Sucre.	50 id.

On fait bouillir avec 40 grammes d'eau en agitant ; on ajoute 20 grammes de fleurs d'oranger ; et l'on passe à l'étamine à loch.

M. Bussy a montré que la magnésie était le meilleur moyen de combattre les empoisonnements par l'acide arsénieux ; son effet est beaucoup plus certain que celui de l'hydrate d'oxyde de fer : il faut qu'elle soit récemment calcinée, parce qu'elle se combine assez facilement avec l'acide carbonique de l'air. La magnésie anhydre est composée de :

Magnésium.	61,3
Oxygène.	38,7
	100,0

La magnésie est quelquefois falsifiée avec de la silice, de l'alumine, de la chaux, de la craie, du sulfate de magnésie, de la farine.

S'il y a de la silice, la magnésie seule se dissoudra. S'il y a de l'alumine, en traitant par de la potasse caustique on dissoudra l'alumine, que l'on précipitera en ajoutant un acide goutte à goutte ou un peu de bicarbonate de potasse ; s'il y a de la chaux, la magnésie étant dissoute dans l'acide chlorhydrique, l'oxalate d'ammoniaque y produira un précipité ; s'il y a de la craie, en traitant par l'acide, il y aura une vive effervescence, et l'oxalate d'ammoniaque produira un précipité dans la liqueur. Si la magnésie est hydratée, elle perdra l'eau par la calcination, et l'on pourra la doser facilement.

Enfin, s'il y a de la farine, la masse sera colorée par la dissolution magnésiennes, dont quelques-unes ressemblent à du savon et ont un aspect gras.

Cet hydrate naturel est composé de la même manière que celui que l'on obtient en immergeant la magnésie dans l'eau ; il contient :

Magnésie.	69,7
Eau.	30,3
	100,0

CARACTÈRES DES SELS DE MAGNÉSIE.

Les sels de magnésie ont presque tous une saveur très-amère, franche, qui les distingue facilement de tous les autres sels, qui joi-

Digitized by Google

gnent à cette saveur un goût âcre, ou styptique, ou métallique.

La potasse et la soude précipitent la magnésie quand les sels sont neutres; l'ammoniaque, dans ce cas, en précipite exactement la moitié, tandis qu'elle ne produit aucun précipité dans les sels de baryte, de strontiane ou de chaux. Si le sel de magnésie contient une assez grande quantité d'acide en excès, l'ammoniaque n'y forme pas de précipité, la magnésie ayant une grande tendance à former des sels doubles, surtout avec l'ammoniaque; par la même raison, si, le sel étant neutre, il y est accompagné d'un sel ammoniacal, l'ammoniaque n'y produit pas non plus de précipité.

L'eau de chaux précipite la magnésie de ses dissolutions salines; on a vu que l'on se servait de cette propriété pour reconnaître si un calcaire était magnésien.

Les carbonates alcalins neutres précipitent entièrement la magnésie à la température de l'ébullition, en partie seulement à froid; les bicarbonates des mêmes bases ne la précipitent pas du tout à froid.

L'acide sulfurique et les sulfates alcalins ne produisent pas de précipité dans les dissolutions, même concentrées, des sels magnésiens, le sulfate de magnésie étant très-soluble, ce qui distingue encore ces sels de ceux de baryte, de strontiane et de chaux.

Le phosphate basique d'ammoniaque y produit un précipité.

Les sels de magnésie sont caractérisés par la coloration rose qu'ils prennent lorsqu'on les chauffe au rouge, après les avoir humectés avec un peu de nitrate pur de cobalt.

NITRATE DE MAGNÉSIE, NgO,NO^5 = 74,6 ou 933.

Le nitrate de magnésie peut difficilement cristalliser; il donne des prismes rhomboïdaux qui contiennent 6 équivalents ou 41,72 pour 100 d'eau. On chasse facilement 5 de ces 6 équivalents, par la chaleur, qui commence par faire fondre les cristaux dans leur eau de cristallisation : le dernier équivalent d'eau ne peut être éliminé que par une chaleur voisine du rouge, et le sel se décompose en même temps. Il est déliquescent et soluble aussi dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid : sa dissolution saturée bouillante laisse déposer le sel en paillettes nacrées par le refroidissement. Ces cristaux sont une combinaison de 9 équivalents d'alcool avec 1 de ce sel.

Ce sel se rencontre dans les matériaux salpêtrés; on l'y décom-

Digitized by Google

pose par le carbonate de potasse. Berzélius l'a trouvé avec le nitrate de chaux dans des eaux de fontaine à Stockholm. Il est composé de :

Magnésie.	27,6
Acide nitrique. . . .	72,4
	100,0

CHLORURE DE MAGNÉSIUM, $MgCl = 48,1$ ou 601,2.

Le chlorure de magnésium se trouve dans l'eau de mer et dans celle de beaucoup de sources : ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. 100 parties d'eau en dissolvent 152 à la température ordinaire, et 366 à la température de l'ébullition. La dissolution saturée bouillante se prend en masse cristalline par le refroidissement : ce sont des aiguilles fines qui contiennent 6 équivalents, ou 52,8 pour 100 d'eau, selon les uns, et seulement 5 équivalents selon d'autres; ce sel est très-déliquescent; sa saveur est extrêmement amère et désagréable. On ne peut lui faire perdre l'eau avec laquelle il est combiné sans le décomposer; l'eau se décompose en même temps, il se forme de l'oxyde de magnésium et de l'acide chlorhydrique; $MgCl + HO = MgO + HCl$, l'acide chlorhydrique se dégage, la magnésie reste. Lorsqu'on veut préparer le chlorure de magnésium anhydre, il faut faire passer un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique sur de la magnésie chauffée au rouge dans un tube de porcelaine. $MgO + Cl = MgCl + O$. Dans ce cas, comme l'on voit, l'oxygène se dégage; avec l'acide chlorhydrique on a $MgO + HCl = MgCl + HO$. Dans ce cas l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de la magnésie pour former de l'eau qui se volatilise. Il est soluble dans l'alcool.

Le chlorure hydraté peut s'obtenir en traitant la magnésie ou le carbonate de magnésie par l'acide chlorhydrique, ou par double décomposition en traitant une dissolution de sulfate de magnésie par du chlorure de calcium; il se forme, dans ce dernier cas, du sulfate de chaux à peine soluble que l'on sépare en filtrant; on évapore la liqueur pour la concentrer, ce qui fait déposer la plus grande partie du sulfate de chaux; on filtre de nouveau la liqueur bouillante : enfin, dans l'eau-mère des marais salants il y a en présence du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium, qui par un abaissement de température à 2 ou 3 degrés au-dessous de 0° éprouvent une double

Digitized by Google

décomposition que nous avons eu occasion de citer, qui donne du chlorure de magnésium et du sulfate de soude; celui-ci se dépose. On peut faire cette réaction en petit en traitant un mélange de 2 parties de sulfate de magnésie et 1 de chlorure de sodium par 4 $\frac{1}{2}$ d'eau bouillante; on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste que 4 parties d'eau; on expose alors la dissolution à — 2°, et le sulfate de soude qui est à peine soluble à cette température cristallise. Le chlorure de magnésium anhydre est composé de :

Magnésium.	26,4
Chlore.	73,6
	100,0

CHLORURE DE POTASSIUM ET DE MAGNÉSIUM, KCl, 2 MgCl = 170,6 ou 2135,6.

Ce sel cristallise en octaèdres qui contiennent 12 équivalents d'eau; il est déliquescent; lorsqu'on le dissout, il se décompose en chlolure de potassium et chlorure de magnésium; on l'obtient en mêlant des dissolutions très-concentrées des deux sels; l'eau le décompose si facilement que, quand il est exposé à l'air, l'eau qui le liquéfie dissout le chlorure de magnésium seulement, et le chlorure de potassium reste en poudre : quand on le traite par l'alcool, la même décomposition s'opère.

CHLORURE D'AMMONIUM ET DE MAGNÉSIUM, NH^4Cl, 2 MgCl.

Ce sel est semblable au précédent, mais beaucoup plus stable, et s'obtient de même; il est inaltérable à l'air, se dissout dans six fois son poids d'eau sans se décomposer; il a la même forme que le sel précédent et contient le même nombre d'équivalents d'eau de cristallisation.

CHLORATE DE MAGNÉSIE, MgO,ClO^5 = 99,1 ou 1201,2.

Ce sel est extrêmement soluble; on ne peut le faire cristalliser que dans le vide sec; il se prend alors en masse composée de lames qui contiennent 6 équivalents ou 36 pour 100 d'eau de cristallisation dans laquelle le sel fond à + 40°; il est déliquescent; l'alcool en dis-

Digitized by Google

sout aussi une grande quantité; il se décompose en perdant son eau à une température un peu plus élevée que 100°. On l'obtient directement en traitant la magnésie par l'acide chlorique, ou par double décomposition en traitant le sulfate de magnésie par le chlorate de baryte, ou le chlorate de potasse en dissolution saturée bouillante par une autre de silicofluorure de magnésium. Il est composé de :

Magnésie.	21,4
Acide chlorique. . . .	78,6
	100,0

PERCHLORATE DE MAGNÉSIE, MgO,ClO^7 = 112,1 ou 1401,2.

Ce sel, très-soluble, déliquescent, peut cependant donner des cristaux, qui sont de longues aiguilles, quand on concentre convenablement la dissolution par l'évaporation à une douce chaleur; ces cristaux peuvent se dissoudre même dans l'alcool absolu. On l'obtient directement en traitant la magnésie par l'acide perchlorique; il est composé de :

Magnésie.	18,4
Acide perchlorique. . .	81,6
	100,0

HYPOCHLORITE DE MAGNÉSIE, MgO,ClO = 64,1 ou 801,2.

Ce sel a beaucoup de rapports avec celui que produit la chaux; on l'obtient de même en faisant agir le chlore gazeux sur l'hydrate de magnésie, ce qui donne un mélange de chlorure de magnésium et d'hypochlorite de magnésie à équivalents égaux : on ne pourrait l'obtenir pur qu'en traitant directement la magnésie par l'acide hypochloreux. Il a les mêmes propriétés décolorantes que celui de chaux, et pourrait lui être substitué ;mais son prix serait beaucoup plus élevé. L'hypochlorite pur contient :

Magnésie.	32,14
Acide hypochloreux. .	67,86
	100,00

BROMURE DE MAGNÉSIUM, $MgBr$ = 90,9 ou 1136,3.

On peut obtenir le bromure de magnésium cristallisé dans le vide sec, ou bien même dans un appareil dessiccateur. Les cristaux

Digitized by Google

contiennent 6 équivalents ou 37,3 pour 100 d'eau; ils sont déliquescents : lorsqu'on concentre la dissolution de ce sel par la chaleur, une partie du brome se dégage à l'état d'acide bromhydrique; il se forme en même temps de la magnésie, d'où il résulte un sous-bromure ou plutôt un oxybromure; lorsqu'on veut dessécher les cristaux par la chaleur, l'eau se décompose ainsi que le sel; tout le brome se dégage à l'état d'acide bromhydrique, il ne reste que de la magnésie comme avec le chlorure.

Ce sel se combine avec le bromure de potassium, et produit une combinaison semblable à celle que donnent les chlorures de ces deux métaux : ce bromure double cristallise en prismes qui contiennent 6 équivalents ou 20,5 pour 100 d'eau; il est beaucoup plus stable que le chlorure double correspondant. Le bromure de magnésium existe dans l'eau-mère des marais salants; il est composé de :

Magnésium.	13,86
Brome.	86,14
	100,00

IODURE DE MAGNÉSIUM, MgI = 137,9 ou 1736,2.

L'iodure de magnésium cristallise très-difficilement, les cristaux absorbent rapidement l'humidité atmosphérique; on ne peut le dessécher sans qu'il se décompose en même temps que l'eau; il se forme de la magnésie et de l'acide iodhydrique. Il est décomposé par l'iodate de magnésie; il y a formation d'un précipité brun-rouge, dont la composition n'est pas bien certaine et qui se décompose quand on le chauffe; après l'avoir séche, il donne de la magnésie et de l'iode. L'iodure de magnésium s'obtient en traitant la magnésie par l'acide iodhydrique : il est composé de :

Magnésium.	9,14
Iode.	90,86
	100,00

FLUORURE DE MAGNÉSIUM, $MgFl$ = 30,6 ou 397,8.

Ce sel est insoluble; on l'obtient par double décomposition ou directement en traitant la magnésie ou son carbonate par l'acide

Digitized by Google

fluorhydrique : il est insoluble dans un excès de cet acide ; la chaleur est sans action sur lui ; il est sans importance.

FLUOBORURE DE MAGNÉSIUM, $MgFl,BFL^3$ = 95,5 ou 1253,35.

Le fluoborure de magnésium cristallise en gros prismes ; il est très-soluble ; on l'obtient directement ; pour le faire cristalliser, on évapore sa dissolution à une douce chaleur, pour éviter sa décomposition.

FLUOSILICIURE DE MAGNÉSIUM, $3,MgFl, 2\ SiFl^3$ = 242,6 ou 3165,4.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; on ne peut le faire cristalliser ; par l'évaporation on obtient une matière gommeuse, transparente.

SULFURE DE MAGNÉSIUM, MgS = 28,6 ou 358.

On ne peut obtenir directement le sulfure de magnésium par voie humide ; mais, en traitant le sulfate de magnésie par une dissolution de sulfure de barium, il se forme du sulfate de baryte qui se dépose et du sulfure de magnésium qui reste en dissolution ; on peut aussi l'obtenir en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de magnésie : on filtre pour séparer l'hydrate non transformé, et l'on concentre en chauffant dans une cornue pour éviter l'action de l'air ; lorsque la concentration est arrivée à un certain point, le sulfure de magnésium se dépose en masse gélatineuse. Par la voie sèche on ne l'obtient pas non plus directement, mais en faisant fondre un mélange de sulfate de magnésie, de polysulfure de potassium ou de sodium et de charbon. Lorsqu'on traite le sulfure de magnésium par un acide étendu d'eau, il se dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Nous ne nous sommes étendu sur ce sulfure, qui d'ailleurs n'a pas d'importance, que parce qu'il montre le passage des métaux alcalins terreux aux métaux terreux proprement dits. Il est composé de :

Magnésium.	44
Soufre.	56
	100

Digitized by Google

SULFATE DE MAGNÉSIE, MgO,SO^3 = 60,6 ou 758.

Le sulfate de magnésie existe dans la nature en dissolution dans quelques eaux minérales, d'où on le retire quelquefois par leur évaporation : à Sedlitz, à Seidschutz en Bohème, à Pulna, à Epsom en Angleterre; il s'en dépose des cristaux aciculaires très-longs, flexibles, dans une fontaine minérale en Espagne : ils ont quelquefois plusieurs décimètres de long. On le nomme quelquefois sel d'Epsom, ou de Sedlitz, et sel amer : il existe aussi dans l'eau de mer, et on le retire des eaux mères des marais salants; il y est toujours mêlé d'une assez grande quantité de chlorure de magnésium : un échantillon provenant des eaux mères de la Méditerranée, que nous avons eu à analyser, contenait 31,5 pour 100 de sulfate, 23 de chlorure, le reste en eau; ce chlorure le rend hygrométrique.

Ce sel est très-soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 25,76 à 0°, 32,76 à + 14°,6, et 72,3 à + 97°; la solubilité augmente proportionnellement avec la température : son coefficient est de 0,478 par chaque degré centigrade. On peut facilement le faire cristalliser dans les dissolutions concentrées à chaud; par le refroidissement, on obtient des cristaux dont la forme et le degré d'hydratation varient avec la température à laquelle ils se forment. Les cristaux produits à la température ordinaire, qui sont ceux que l'on obtient généralement, contiennent 7 équivalents ou 50,9 pour 100 d'eau; à + 30°, ils n'en contiennent que 6 équivalents ou 46,92 pour 100; mais, si l'on abaisse la température à 0°, ils en contiennent 12 équivalents. Ces cristaux sont efflorescents; à + 132° ils perdent leur eau, excepté 1 équivalent ou 12,9 pour 100, qui ne peut être expulsé qu'à + 210°. Selon Berzélius, ce sel n'est pas décomposé à la température du rouge sombre; mais, si l'on chauffe davantage, l'acide sulfurique se dégage en se décomposant en acide sulfureux et oxygène; il reste de la magnésie anhydre, si la température est longtemps prolongée; si, au contraire, on le chauffe rapidement au rouge blanc, il fond en une masse qui ressemble à de l'émail, et dans laquelle une petite partie seulement du sulfate a été décomposée.

On attribue la formation du sulfate de magnésie naturel, dans beaucoup de localités, à l'action des eaux chargées de sulfate de chaux sur le carbonate de chaux et de magnésie : si, en effet, on met du sulfate de chaux dissous en contact avec de la dolomie, le carbonate de chaux, bien moins soluble que le sulfate, se forme, et

Digitized by Google

il en résulte du sulfate de magnésie qui reste dans la liqueur; mais sous une certaine pression, et au moyen d'une température plus élevée, la réaction inverse se produit. On a déjà vu que la différence dans les proportions d'eau pouvait produire à elle seule des réactions inverses entre le carbonate de soude ou de potasse et la chaux, ou entre le carbonate de chaux et la potasse ou la soude caustique. Ces différences peuvent servir à expliquer la formation de certaines roches par épigénie, comme nous avons eu occasion de le citer pour le sulfate de chaux.

On prépare le sulfate de magnésie par plusieurs procédés : en Italie, aux environs de Nice, on l'obtient en très-grande quantité en grillant spontanément en tas des schistes magnésiens qui contiennent beaucoup de pyrite ou bisulfure de fer : on arrose de temps en temps la masse disposée sous des hangars; le soufre et le fer brûlent lentement : il se forme du sulfate de fer que la magnésie décompose; il en résulte de l'oxyde de fer et du sulfate de magnésie. Lorsque l'on pense que la transformation est terminée, on lessive la masse et l'on évapore les eaux de lavage, auxquelles on ajoute du lait de chaux, il décompose le sulfate de fer, qui reste toujours en certaine proportion. Il ne faut pas mettre plus de chaux qu'il n'en faut pour la décomposition du sulfate de fer, car elle décomposerait ensuite le sulfate de magnésie. Le sulfate de chaux se dépose en même temps que l'oxyde de fer; la liqueur filtrée ou décantée, après un repos suffisant, est évaporée jusqu'à concentration convenable pour faire cristalliser par refroidissement; ces cristaux doivent être soumis à une seconde cristallisation.

Dans les localités où l'on trouve de la dolomie, comme aux environs du Mans, on traite ce minéral par l'acide sulfurique, celui-ci produit du sulfate de chaux et du sulfate de magnésie, qui reste en dissolution : ce dernier, séparé par filtration, est évaporé pour l'obtenir cristallisé. Quelquefois on calcine cette dolomie, et, après avoir délayé la chaux magnésienne qui en résulte, on l'ajoute en léger excès à du sulfate de fer dissous; on sépare le sulfate de chaux et l'oxyde de fer en filtrant, et l'on concentre comme dans les deux autres cas.

Celui que l'on retire en si grande quantité des eaux mères des marais salants, et qui est mêlé avec beaucoup de chlorure de magnésium de matières terreuses, etc., doit être soumis à plusieurs cristallisations successives pour être purifié convenablement; il est probable, que, dans un temps peu éloigné, c'est de cette source que l'on tirera

Digitized by Google

exclusivement tout le sulfate de magnésie qui est employé dans les pharmacies, soit directement, soit pour la préparation de la magnésie et de son carbonate.

Enfin, à Epsom et à Sedlitz, on en obtient de grandes quantités par l'évaporation de l'eau des sources minérales. On le purifie souvent en le chauffant au rouge naissant pour le redissoudre ensuite.

Ce sel n'est employé que pour les besoins de la médecine, comme purgatif, à la dose de 8, 30 ou 50 grammes. Pour la préparation des eaux minérales artificielles de Sedlitz, on prend pour 1 litre :

Sulfate de magnésie cristallisé	13 grammes
Acide carbonique	4 volumes
Eau	1 litre.

Pour les eaux de Pulna :

Sulfate de magnésie cristallisé.	37,456
Sulfate de soude. . . . . id.	24,140
Carbonate de soude. . . . . id.	1,959
Chlorure de calcium. . . . id.	2,024
Chlorure de magnésium. . id..	1,877
Chlorure de sodium	2,109
Eau	1 litre.

Le sulfate de magnésie du commerce est quelquefois mêlé avec du sulfate de soude; M. Liebig l'essaye de la manière suivante : il en dissout un poids quelconque, et le traite par le sulfure de barium qui donne un précipité de magnésie et de sulfate de baryte; puis, après avoir filtré, il ajoute un excès d'acide sulfurique pour décomposer le sulfure de barium qui a été mis en excès; il filtre de nouveau. Si le sulfate de magnésie est pur, la liqueur évaporée ne doit pas laisser de résidu; si, au contraire, il y a du sulfate de soude, il reste; on chauffe le résidu au rouge pour chasser l'excès d'acide, et on le pèse pour connaître la proportion dans laquelle ce sel a été ajouté.

Le sulfate de magnésie sec est composé de :

Magnésie	34
Acide sulfurique	66
	100

Digitized by Google

SULFATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE, KO,SO^3,MoO,SO^3 = 147,6 ou 1848.

Ces deux sels se rencontrent à l'état de combinaison dans les eaux mères des marais salants, dans lesquelles ils produisent des cristaux volumineux très-nets, transparents, inaltérables à l'air et contenant 6 équivalents ou 26,7 pour 100 d'eau. On a essayé de se servir de ce sel pour la fabrication de la potasse factice, sans lui enlever préalablement la magnésie. L'opération réussit bien; mais la grande quantité de sulfate de magnésie qui s'y trouve fait que, dans un chargement avec la même quantité de combustible et pendant le même temps, on produit 40 pour 100 de moins de potasse environ que quand on emploie le sulfate de potasse seul. Il est probable qu'il serait plus avantageux de le traiter par la chaux; elle séparerait la magnésie qui se déposerait en même temps que le sulfate de chaux : la dissolution filtrée donnerait par l'évaporation du sulfate de potasse pur; le magma de sulfate de chaux et de magnésie, mis sous des hangars, absorberait l'acide carbonique de l'air; le carbonate de magnésie réagirait ensuite sur le sulfate de chaux, et reproduirait du sulfate de magnésie : ce sel est composé de :

Sulfate de potasse	58,9
Sulfate de magnésie.	41,1
	1000

SULFATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE, NaO,SO^3, MgO, SO^3 = 131,6 ou 1645,2.

Ce sel se produit quelquefois pendant la cristallisation des eaux de sources minérales dont on extrait le sulfate de magnésie; il cristallise en rhomboèdres qui contiennent 6 équivalents ou 29 pour 100 d'eau : ils sont inaltérables à l'air, et se dissolvent dans trois fois leur poids d'eau : il est sans usages, et composé de :

Sulfate de soude.	54
Sulfate de magnésie	46
	100

SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE, NH^4O,SO^3, MgO, SO^2 = 126,6 ou 1583.

Ce sulfate double se forme avec la plus grande facilité, ainsi que tous les autres sels doubles de magnésie et d'ammoniaque; il est ex-

Digitized by Google

trêmement soluble: aussi, pour l'obtenir cristallisé, on mêle les dissolutions très-concentrées des sulfates simples de ces deux bases; le sel se précipite alors en petits cristaux, qui, séparés de l'eau mère, sont dissous de nouveau pour faire cristalliser par une évaporation convenable : on obtient alors des cristaux plus développés, qui ont la même forme que ceux de sulfate double de potasse et de magnésie; ils contiennent de même 6 équivalents ou 26,34 pour 100 d'eau; il est sans usages, et composé de :

Sulfate d'ammoniaque	52,2
Sulfate de magnésie.	47,8
	100,0

HYPOSULFATE DE MAGNÉSIE, MgO, S^2O^5. = 92,6 ou 1158.

Ce sel cristallise difficilement; les cristaux contiennent 6 équivalents ou 36,77 pour 100 d'eau; ils sont inaltérables à l'air; 100 parties d'eau en dissolvent 118 à + 13°; on l'obtient en traitant l'hyposulfate de manganèse par l'hydrate de magnésie; il est composé de :

Magnésie	22,3
Acide hyposulfurique . . .	77,7
	100,0

SULFITE DE MAGNÉSIE, MgO,SO^2 = 52,6 ou 658.

Le sulfite de magnésie est très-peu soluble : sa saveur est un peu salée et sulfureuse, mais très-faible; il est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide sulfureux, et cette dissolution évaporée donne des cristaux prismatiques à base rhomboïdale qui sont probablement du bisulfite de magnésie; 100 parties d'eau en dissolvent alors 5 à froid et beaucoup plus à la température de l'ébullition. La dissolution neutre absorbe rapidement l'oxygène de l'air et produit du sulfate neutre; celle qui est avec excès d'acide s'altère plus promptement encore. Les cristaux perdent 45 pour 100 de leur poids, par la chaleur, et se changent en une masse gommeuse, molle et flexible; en poussant la chaleur au rouge, tout l'acide sulfureux se dégage, il ne reste que la magnésie. Le sulfite neutre contient :

Magnésie	39,2
Acide sulfureux	60,8
	100,0

Digitized by Google

HYPOSULFITE DE MAGNÉSIE, $MgO, S^2O^2 = 68,6$ ou 858.

Ce sel cristallise en prismes à base carrée, terminés par une pointe à 4 faces; ils contiennent, comme le sulfate, 6 équivalents ou 44 pour 100 d'eau; ils sont inaltérables à l'air; si on les chauffe, ils perdent la moitié de leur eau à + 170°; par une forte chaleur en vase clos, ils laissent dégager du soufre et de l'acide sulfureux : la magnésie reste; on l'obtient en mettant de la fleur de soufre lavée en digestion dans la dissolution de sulfite neutre; il est composé de :

Magnésie.	30
Acide hyposulfureux. . .	70
	100

SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIE, $MgO, SeO^3 = 83,9$ ou 1049.

Le séléniate de magnésie cristallise comme le sulfate; il contient de même 6 équivalents d'eau; il a sensiblement les mêmes propriétés, et s'obtient directement; il est sans usages; il est composé de :

Magnésie.	24,6
Acide sélénique. . . .	75,4
	1000

SÉLÉNITE DE MAGNÉSIE, $MgO, SeO^2 = 75,9$ ou 949.

Ce sel est peu soluble; on peut cependant le faire cristalliser. Les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, qu'on peut dégager par la chaleur; il ne fond pas même au rouge; il ne s'altère pas, mais, si c'est dans un vase de verre, il l'attaque. On obtient ce sel en traitant, à chaud, le carbonate de magnésie par l'acide sélénieux en dissolution; il est composé de :

Magnésie.	27
Acide sélénieux	73
	100

On connaît le bisélénite; il est incristallisable.

CARBONATE DE MAGNÉSIE, $MgO, CO^2. = 42,6$ ou 533.

Le carbonate de magnésie se trouve dans la nature, presque toujours en masses ou compactes ou grenues, rarement cristallisé. Dans

Digitized by Google

ce dernier cas, les cristaux sont rhomboédriques ou dérivent de cette forme ; il n'est jamais pur ; on y trouve toujours plus ou moins de silice et d'eau. Quelques variétés sont utilisées directement : ainsi celle de Castella-Monte et de Baudissera en Piémont est employée dans la fabrication d'une porcelaine qui lui doit une grande infusibilité ; car ce carbonate est infusible au chalumeau et résiste même plus qu'aucune autre substance, excepté le carbone, à l'action des piles les plus énergiques : c'est une variété silicifère qui est connue sous le nom d'écume de mer, et qui sert à fabriquer des pipes de prix. Ce carbonate naturel a toujours une faible densité : elle est de 2,2 à 2,7, selon la quantité des corps étrangers qui s'y trouvent mêlés.

Le carbonate de magnésie est sensiblement insoluble dans l'eau pure; il se dissout en assez grande quantité dans l'eau chargée d'acide carbonique, et C. Barruel prépare depuis longtemps ainsi une liqueur connue sous le nom de *magnésie liquide,* dans laquelle il se forme souvent des cristaux prismatiques transparents de carbonate de magnésie hydratée. La chaleur rouge le décompose, l'acide carbonique se dégage, il reste la magnésie pure. Les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, etc., le dissolvent avec effervescence. Lorsqu'on laisse le carbonate neutre de magnésie en contact avec de l'eau à la température ordinaire, il se forme du bicarbonate qui se dissout et un carbonate basique qui reste insoluble ; il est probable que c'est par une action de ce genre que l'eau tient le carbonate en dissolution dans quelques sources. Si on fait bouillir l'eau en contact avec ce sel, le même sel basique se produit sans qu'il y ait formation de bicarbonate qui se dissolve, parce que l'ébullition fait dégager l'acide carbonique. C'est cette dernière réaction qui donne le moyen de préparer le carbonate de magnésie que l'on voit en grosses briques chez les pharmaciens, sous le nom de *magnesia alba.* Dans ce cas, une partie de l'acide carbonique est remplacée par de l'eau ; c'est un hydrocarbonate. La composition des hydrocarbonates varie selon le temps pendant lequel on fait bouillir l'eau. Le précipité qui reste par l'action de l'eau sur le carbonate neutre à froid est représenté par la formule $4\,(MgO,CO^2) + MgO,\,2HO + 8HO$; il est composé de :

Magnésie.	36,73
Acide carbonique.	31,29
Eau.	31,98
	100,00

Lorsqu'on met le carbonate hydraté cristallisé en contact avec

Digitized by Google

de l'eau ne contenant pas d'acide carbonique, et que l'on élève la température entre 90° et 100°, sans atteindre l'ébullition, le dépôt qui se forme est représenté par la formule $4(MgO,CO^2) + MgO,HO + 4\,HO$, et contient :

Magnésie.	43,12
Acide carbonique. . .	36,88
Eau.	20,00
	100,00

Enfin, quand l'ébullition est longtemps maintenue, jusqu'à ce qu'il n'apparaisse plus de changement, le composé a pour formule $3(MgO,CO^2) + MgO,HO + 3\,HO$, et il contient :

Magnésie.	44,76
Acide carbonique.	35,75
Eau.	19,49
	100,00

C'est cette dernière composition qui représente la *magnesia alba* des pharmacies : pour l'obtenir, on traite la dissolution bouillante de sulfate de magnésie par une dissolution également bouillante de carbonate de soude ; pour 100 parties de sulfate de magnésie cristallisé il faut 115 parties de carbonate de soude, cristallisé, pour opérer la décomposition complète.

Il est évident que l'on n'a pas, à coup sûr, un dépôt ayant la composition représentée par la dernière formule, et que souvent la *magnesia alba* des pharmacies peut contenir deux au moins de ces trois combinaisons analogues. Lorsque les sels sont purs, le produit est parfaitement blanc ; le commerce exige qu'il soit en outre très-léger : cette condition ne peut être réalisée qu'à la condition d'employer les deux dissolutions non bouillantes mais très-étendues ; car autrement le produit est grenu et pesant, et ne peut donner, par la calcination, qu'une magnésie compacte, lourde et agissant avec beaucoup moins d'efficacité et surtout de promptitude dans l'estomac.

Le précipité doit être en outre parfaitement lavé, et de préférence avec de l'eau bouillante, si l'on s'en rapporte à M. Fife, qui prétend que cette dernière en dissout 3 fois moins que la froide.

Le carbonate anhydre est composé de :

Magnésie.	48,33
Acide carbonique. . .	51,67
	100,00

Digitized by Google

CARBONATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE, $KO,2C + 2(MgO,CO^2) = 176$ ou 2106.

Ce carbonate double produit des cristaux volumineux qui sont composés de 1 équivalent de bicarbonate de potasse, 2 de carbonate de magnésie, et contiennent en outre 9 équivalents ou 31,6 pour 100 d'eau. A + 100°, ce sel perd son eau de cristallisation sans se déformer : à la chaleur rouge, 2 équivalents d'acide carbonique se dégagent; il reste du carbonate de potasse neutre et de la magnésie caustique. On l'obtient en traitant une dissolution concentrée de chlorure de magnésium par une de bicarbonate de potasse; on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours, et les cristaux se forment graduellement : lorsqu'on traite ce sel par l'eau, elle dissout le bicarbonate de potasse et le bicarbonate de magnésie, et laisse un dépôt d'hydrocarbonate de magnésie; il est composé de :

Bicarbonate de potasse.	35,34
Carbonate de magnésie.	34,06
Eau.	30,60
	100,00

CARBONATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

La composition de ce sel doit être semblable à celle du précédent; mais on ne l'a pas déterminée exactement : on peut l'obtenir de même; il est plus stable, et résiste mieux au lavage; mais, pendant le lavage de ce sel pour le purifier, il se forme un autre sel double qui n'est pas soluble; et, lorsqu'on calcine le sel lavé, son poids est plus fort que celui de la magnésie qui se trouvait dans le sel primitif, quoique le bicarbonate de magnésie ait été enlevé par le lavage. On voit par ce résultat que, dans les analyses, il faut éviter de précipiter la magnésie par le carbonate de soude, et se servir exclusivement de carbonate de potasse.

CARBONATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE, $NH^4O\ CO^2, + MgO,CO^2 = 90,6$ ou 1133.

On obtient ce sel de la même manière que le précédent; les cristaux contiennent 4 équivalents ou 28,44 pour 100 d'eau. On peut aussi l'obtenir, selon M. Favre, en mêlant des dissolutions de bicar-

Digitized by Google

bonate de magnésie et de carbonate d'ammoniaque que l'on met en excès. L'eau se décompose surtout par l'ébullition. Lorsqu'on chauffe les cristaux, le sel se décompose ; l'eau et le carbonate d'ammoniaque se volatilisent ; et, si l'on a ménagé convenablement la chaleur, il reste du carbonate de magnésie neutre et anhydre. Les cristaux sont composés de :

Carbonate d'ammoniaque.	37,91
Carbonate de magnésie.	33,65
Eau.	28,44
	100,00

CARBONATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE (*dolomie*).

Ce carbonate, qui constitue en partie le Saint-Gothard, se trouve dans beaucoup d'autres localités en grande quantité ; sa composition n'est pas constante ; nous en avons parlé en traitant des chaux maigres ; elles servent principalement à faire le sulfate de magnésie.

BORATES DE MAGNÉSIE.

L'acide borique peut se combiner en diverses proportions avec la magnésie. On ne connaît pas de borate qui soit représenté par la formule MgO,BO^3. Lorsqu'on traite une dissolution de borax, dont la formule est $NaO,2Bo^3$, par une dissolution de sulfate de magnésie, on obtient un précipité blanc soluble dans un excès de sulfate de magnésie ; c'est pourquoi l'on doit verser ce sel dans la dissolution de borax, et seulement tant que l'on voit le précipité se produire ; ce précipité est un peu soluble dans l'eau bouillante ; en laissant ce précipité sous l'eau à une température de quelques degrés seulement au-dessus de 0, il se forme des cristaux prismatiques qui contiennent 8 équivalents ou 58,4 pour 100 d'eau ; il est soluble sans altération dans l'acide chlorhydrique ; l'ammoniaque ajoutée à cette dissolution le précipite. On connaît un triborate dont la formule est $MgO,3\ BO^3 + 8\ HO$; on l'obtient en traitant l'hydrocarbonate par une dissolution d'acide borique et en évaporant la liqueur. Lorsque l'on met un grand excès d'acide borique et que l'on fait bouillir, on obtient par le refroidissement de petits cristaux qui sont un sexborate représenté par $MgO,6\ BO^3 + 18\ HO$. En faisant bouillir longtemps le précipité obtenu par l'action du sulfate de magnésie sur le borax, on obtient un borate tribasique dont la formule est $(MgO)^3,\ BO^3 + 10\ HO$.

Digitized by Google

Enfin, dans la nature on trouve un minéral, connu en minéralogie sous le nom de *boracite*, qui se trouve au mont Kalkberg près de unébourg, en cristaux cubiques ou dérivant du cube, qui sont souvent transparents, quelquefois opaques; dans ce dernier cas, ils contiennent du carbonate de chaux; ces cristaux sont enchâssés dans un sulfate de chaux granulaire. Leur pesanteur spécifique est 2,57; ils rayent le verre. Ils peuvent être représentés par la formule $3MgO,4BO^3$, que l'on peut décomposer en $2(MgO,BO^2)+MgO\,2\,BO^3$.

On a trouvé aussi au Pérou, dans le voisinage du gisement de nitrate de soude, un borate de magnésie et de chaux qui est en écailles blanches, nacrées, dont la composition varie un peu.

Le borate de magnésie se combine avec le borate de soude à équivalents égaux et produit de gros cristaux qui contiennent 30 équivalents ou 52 pour 100 d'eau; il est représenté par la formule $2MgO,3BO^3+NaO,2\,BO^3+3HO$. Il est presque aussi soluble que le borax; il fond dans son eau de cristallisation quand on le chauffe.

Il se combine aussi avec le borate d'ammoniaque : le produit ne cristallise que difficilement.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

On trouve dans la nature un grand nombre de silicates de magnésie qui constituent des espèces minérales et des roches importantes : le *talc stéatite* (cette roche est assez tendre pour être taillée, on en fait au tour des vases qui servent pour la cuisine, de là le nom de *talc ollaire*); ces silicates sont très-réfractaires en général; on a essayé d'en faire des creusets, ils ont très-bien résisté à la forge, les sales et une variété d'écume de mer ont pour formule MgO,SiO^3; d'autres ont pour formule $3\,MgO,2\,SiO^3$; et $(MgO)^3,SiO^3$; ce dernier se rencontre dans le *péridot olivin* et la *chrysolithe*. On trouve aussi le silicate combiné avec l'hydrate dans la *serpentine*, dont la composition est $3\,MgO,2\,HO+2(3\,MgO,2\,SiO^3)$. L'étude de ces silicates est plutôt du ressort de la minéralogie et de la géologie, ainsi que les combinaisons suivantes.

Le *pyroxène* est un silicate double de chaux et de magnésie représenté par $3\,CaO,2\,SiO+3\,MgO,2\,SiO^3$; l'*amphibole*, par la formule $3(CaO,3\,SiO^3)+3\,MgO,2\,SiO^3$.

Enfin le silicate de magnésie se rencontre combiné avec le fluorure de magnésium, et produit un minéral nommé *chondrodite*, dont la formule est $2\,MgFl+3((3\,MgO)^3,SiO^3))$.

Digitized by Google

PHOSPHATES DE MAGNÉSIE.

On trouve dans les os des animaux et dans leurs urines du phosphate de magnésie mélangé au phosphate de chaux; il constitue quelquefois des calculs dans la vessie; on les trouve aussi dans les graminées et dans un grand nombre d'autres graines; il est soluble dans les acides minéraux, il ne se dissout pas facilement dans l'acide acétique, mais pas sensiblement dans l'eau. On peut l'obtenir artificiellement; il peut même cristalliser en versant de l'acide phosphorique goutte à goutte dans une dissolution d'acétate de magnésie, et faisant ensuite évaporer la liqueur : les cristaux contiennent 15 équivalents ou 54,5 pour 100 d'eau. Lorsqu'on expose ces cristaux à l'air sec, ils s'effleurissent, et à + 100° ils ne conservent que 7 équivalents d'eau; à + 176° il s'en dégage encore 6; le dernier équivalent ne peut être éliminé que par la calcination. Il est représenté par la formule MgO,PO^5. M. Graham prétend qu'il est soluble dans 322 parties d'eau froide, et beaucoup moins à l'ébullition. Lorsqu'on le fait bouillir longtemps, la liqueur devient acide; si on la décante et qu'on renouvelle l'eau tant qu'elle devient acide, on obtient un phosphate basique, représenté par la formule $3MgO + PO^5$, qui contient 7 équivalents ou 32 pour 100 d'eau; si l'on chauffe le dépôt à + 180°, il ne reste que 2 équivalents ou 9,1 pour 100 d'eau.

Ce sous-phosphate de magnésie se rencontre dans la nature, combiné avec le fluorure, $MgFl + 3MgO + PO^5$: ce minéral est la *wagnérite*.

PHOSPHATES AMMONIACO-MAGNÉSIENS.

On connaît deux sels de ce genre; l'un a pour formule $(NH^4O)^2$, $HO, PO^5,HO + (MgO)^2 HO, PO^5 + , 6HO$. On l'obtient en versant une dissolution chaude de phosphate d'ammoniaque dans une de sulfate de magnésie également chaude; par le refroidissement le sel se dépose en petits prismes.

On obtient un autre phosphate double en employant le phosphate basique d'ammoniaque, ou mieux encore en ajoutant au sulfate de magnésie du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque, avant de verser la dissolution de phosphate d'ammoniaque; on obtient alors un précipité grenu dont la formule est $(NH^4O)^2, MgO, PO^5,6HO$. C'est au moyen de ce précipité que l'on dose souvent la magnésie; ce précipité n'est cependant pas insoluble dans l'eau

Digitized by Google

pure, aussi doit-on le laver le moins possible, ce qui donne toujours lieu à une erreur en plus ou en moins; si on lave trop peu, le sel contient des sels étrangers, si, au contraire, on lave trop, une partie du phosphate double ayant été entraînée, il y a déficit : ce sel calciné représente 36,6 pour 100 de magnésie.

ARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.

L'arséniate $2\,MgO + AsO^5$ est insoluble; le biarséniate MgO,AsO^5, très-soluble, est incristallisable et se prend en masse gommeuse; l'arséniate basique $3\,MgO + AsO^5$ est insoluble.

ARSÉNITE DE MAGNÉSIE.

Ce sel est insoluble; il est sous forme d'une poudre blanche dont la formule est $(MgO)^2 + ASO^3$.

GLUCINIUM, Gl = 4,66 ou 58,04, 7 ou 87,06.

L'équivalent du glunicium n'est pas certain : le doute vient de ce qu'on ne sait si l'oxyde doit être considéré comme un mono ou un sesquioxyde. L'oxyde de ce métal a été découvert par Vauquelin en 1797, dans le béryl, dont Haüy lui avait demandé de faire l'analyse; on le trouve de même à l'état d'oxyde combiné avec l'acide silicique dans le *béryl* ou *aigue marine* et dans *l'émeraude*, et avec un silicate d'alumine. On trouve aussi une combinaison analogue dans l'*euclase :* dans celle-ci c'est un silicate basique de glucine avec du silicate d'alumine; dans la *phénakite*, c'est simplement un silicate simple de glucine : on le trouve aussi dans la *cymophane* ou *chrysobéryl*, qui est aussi dure et aussi belle que la topaze orientale, et contient l'oxyde le glucinium à l'état de bialuminate.

Dans l'émeraude et le béryl, la formule est $Gl^2O^3,SiO^3 + Al^2O^3,SiO^3$.

Dans l'euclase, elle est $(Gl^2O^3)^2, SiO^3 + Al^2O^3,SiO^3$.

Dans la phénakite, Gl^2O^3,SiO^3.

Dans la cymophase, $Gl^2O^3,2\,(Al^2O^3)$.

L'émeraude diffère du béryl par sa belle couleur verte, tandis que le béryl, qui est tantôt transparent et coloré en bleu clair, en vert de mer, en jaune, tantôt opaque, et forme alors quelquefois de gros cristaux peu nets, qui ont été trouvés d'abord par Lelièvre aux

Digitized by Google

environs de Limoges, et dont on a trouvé un prisme de plus de 1 mètre de long dans une pegmatite aux États-Unis.

Le glucinium a été obtenu par M. Wöhler par le même procédé qui lui a servi à obtenir l'aluminium, en traitant le chlorure anhydre de glucinium par le potassium ; ce métal est mis en plaques minces, que l'on dispose alternativement avec le chlorure dans un creuset de platine dont on lie le couvercle avec un fil de fer ; on n'a besoin de chauffer qu'avec une lampe à esprit-de-vin à double courant. Au moment de la réaction, la température s'élève au rouge blanc, parce qu'elle a lieu instantanément. Quand le creuset est refroidi, on le traite par l'eau dans une capsule ; le potassium s'est combiné avec le chlore, $Gl^2Cl^3 + 3\,K = Gl^2 + 3\,KCl$. Le chlorure de potassium se dissout, et le glucinium reste en poudre grise qu'on lave parfaitement et sèche ; cette poudre prend de l'éclat sous le brunissoir.

Ce métal se dissout également dans les acides concentrés ou étendus d'eau ; il y a dégagement d'hydrogène ; cependant, avec l'acide nitrique ou l'acide sulfurique concentrés, ce n'est pas l'eau qui est décomposée, mais l'acide. Les dissolutions de potasse et de soude caustique le dissolvent également avec dégagement d'hydrogène.

OXYDE DE GLUCINIUM ou GLUCINE, $GlO = 12,66$ ou $153,94$ ou bien $Gl^2O^3 = 15$ ou $387,96$.

Les deux formules que nous mettons ici sont l'expression des deux opinions que l'on a sur la constitution de cet oxyde. Berzélius adopte la formule Gl^2O^3, et son opinion est la plus généralement admise ; cependant cette base absorbe facilement l'acide carbonique de l'air, et cette propriété n'existe que dans les autres monoxydes ; les sesquioxydes sont tous des bases trop faibles pour se combiner d'une manière stable avec cet acide ; nous nous conformerons cependant à l'opinion de l'illustre chimiste suédois, puisque c'est elle que l'on admet. Cet oxyde doit son nom à un mot grec qui veut dire *doux*, à cause de la saveur douce des sels qu'il forme.

Quand la glucyne est pure, elle est blanche, insipide, inodore, infusible, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse et la soude en dissolutions concentrées ; si la dissolution est étendue, en faisant bouillir

Digitized by Google

longtemps, la glucine, se dépose quand il y a assez et pas trop d'eau : par cette séparation la glucine acquiert d'autres propriétés; par elle n'est plus soluble dans les alcalis caustiques; mais elle peut toujours se dissoudre dans les acides.

La glucine se retire toujours de l'émeraude ou béryl de Limoges; son extraction est une véritable analyse assez compliquée, dont la connaissance est une étude assez utile pour qu'on la donne en détail. Plusieurs procédés ont été indiqués. Dans le minéral qui sert à son extraction, il n'y a pas que de la glucine, de l'alumine et de l'acide silicique; il y a toujours de l'oxyde de fer.

Le minéral doit être porphyrisé, et, pour qu'il puisse être plus facilement attaqué par les réactifs, on met cette poudre en suspension dans l'eau, que l'on décante pour qu'elle entraîne les parties restées en suspension après avoir laissé reposer la liqueur, la matière entraînée est reçue sur un filtre, on la fait sécher, puis on la mêle avec 3 fois son poids de carbonate de potasse ou de soude dans un creuset de platine que l'on chauffe jusqu'à ce que la masse soit parfaitement fondue. On retire alors le creuset du feu, et l'on incline le creuset que l'on tourne pour étaler le silicate sur les parois internes et faciliter ainsi l'action de l'acide chlorhydrique étendu d'eau par lequel on le traite dans une capsule; lorsque la dissolution est achevée, on lave le creuset intérieurement et extérieurement au-dessus de la capsule, et l'on évapore à siccité à un feu doux. On rend par ce moyen la silice insoluble, et l'on reprend le résidu par l'eau, qui ne dissout que les chlorures produits : il reste en dissolution des chlorures de glucinium, d'aluminium et de fer. On verse dans cette dissolution un excès d'ammoniaque, qui précipite toutes les bases; on lave jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus rien; on a ainsi produit des oxydes insolubles et du chlorure d'ammonium soluble qui a été entraîné par le lavage. On traite alors ces oxydes à l'état d'hydrates, par la potasse pure qui dissout seulement l'alumine et la glucine, l'oxyde de fer reste seul non dissous, on le sépare en filtrant; la liqueur est alors traitée par l'acide chlorhydrique pour précipiter de nouveau les deux bases par l'ammoniaque; on lave par décantation, puis on fait traverser l'eau qui les tient en suspension par un excès de gaz sulfureux qui les dissout complétement : lorsqu'on est arrivé à ce point, on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. L'alumine s'est alors déposée entièrement à l'état de sulfite basique insoluble, en poudre et non en gelée, ce qui permet

Digitized by Google

de filtrer et de laver facilement : la dissolution filtrée ne contient plus que du sulfite de glucine pur, dont on précipite la base au moyen de l'ammoniaque. Ce procédé, dû à M. Berthier, est le plus commode.

On la retire encore du même minéral par l'acide sulfurique, après l'avoir fondu avec du carbonate de potasse et non de soude, et après avoir évaporé à siccité pour rendre la silice insoluble ; on reprend par l'eau, et l'on évapore pour faire cristalliser le sulfate d'alumine et de potasse ou alun, qui est peu soluble à froid : on élimine ainsi la plus grande partie de l'alumine, et l'on traite l'eau-mère par le procédé indiqué plus haut, ou en traitant par le carbonate d'ammoniaque le précipité humide obtenu par l'ammoniaque ; on laisse en digestion pendant quelque temps, et l'on dissout ainsi seulement la glucine ; on filtre pour séparer l'alumine et l'oxyde de fer, et par l'ébullition on volatilise l'excès de carbonate d'ammoniaque ; il se dépose du carbonate de glucine, qui, lavé et calciné, laisse la glucine pure. Elle est composée de :

Glucinium.	46,66
Oxygène.	53,34
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE GLUCINE.

Les sels de glucine ont une saveur douce presque sucrée, puis astringente. Ils sont précipités en blanc par les alcalis : le précipité est soluble dans un excès de potasse et de soude, mais non d'ammoniaque ; les carbonates alcalins les précipitent aussi, et le précipité est soluble dans un excès de chacun d'eux, mais moins que dans la potasse et la soude caustique.

Les sels de glucine ne cristallisent que difficilement, et jusqu'ici on n'a pas pu obtenir d'aucun d'eux des cristaux qui pussent servir à déterminer leur forme pour décider, par l'isomorphisme, si l'on devait rapporter sa constitution aux oxydes de la formule RO ou de celle R^2O^3. La glucine ne forme pas d'alun comme les oxydes R^2O^3, et absorbe l'acide carbonique comme ceux qui sont représentés par RO, ce qui pourrait peut-être trancher la question.

NITRATE DE GLUCINE.

Le nitrate de glucine est très-soluble dans l'eau et même dans l'alcool · il est déliquescent ; on ne peut le faire cristalliser régulière-

Digitized by Google

ment; par l'évaporation on obtient une masse qui est comme du miel; pendant l'évaporation il se transforme facilement en nitrate basique : lorsqu'on le chauffe un peu fortement, mais pas assez pour le décomposer, il se réduit en poudre qui, exposée à l'air, attire l'humidité.

CHLORURE DE GLUCINIUM.

Le chlorure de glucinium hydraté ne peut perdre son eau sans se décomposer; il est très-soluble; on ne peut le faire cristalliser que dans un appareil dessiccateur; les cristaux contiennent 12 équivalents d'eau et sont inaltérables à l'air. Le chlorure anhydre est volatil, il se sublime en fines aiguilles blanches, qui se groupent en flocons; on l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur un mélange de glucine et de charbon mis en petites boules et calcinées au rouge à l'abri de l'air avant d'être placées dans le tube de porcelaine dans lequel la réaction se fait.

On obtient un oxychlorure en laissant digérer la dissolution de chlorure sur de la glucine hydratée en excès; la liqueur filtrée se prend en masse gommeuse par l'évaporation.

Lorsqu'on met le glucinium en contact avec le gaz chlore sec, il y a combinaison avec production de chaleur et de lumière.

On ne connaît pas les chlorates, perchlorates, etc., de cette base.

BROMURE DE GLUCINIUM.

On le prépare directement pour l'avoir anhydre : le glucinium se combine avec production de flamme dans la vapeur de brome; il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles et très-volatiles. Il est très-soluble dans l'eau; il y a dégagement de chaleur.

IODURE DE GLUCINIUM.

On le prépare comme le bromure; il est de même fusible et volatil, très-soluble dans l'eau.

FLUORURE DE GLUCINIUM.

Le fluorure de glucinium est très-soluble. Quand on évapore la dissolution, elle se prend en masse transparente, incolore, qui perd son eau à + 100° et devient opaline : en élevant davantage la tem-

Digitized by Google

pérature, il se boursouffle, puis devient rouge, il ne se décompose que si l'on n'a pas chassé toute l'eau avant d'arriver à ce degré de chaleur. On l'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate par l'acide fluorhydrique.

Il se combine avec le fluorure de potassium : le sel double est peu soluble à froid.

Le fluosiliciure est très-soluble, incristallisable.

Tous ces fluorures n'ont pas la saveur sucrée des autres combinaisons de glucinium.

SULFATE DE GLUCINE.

Ce sel est très-soluble, déliquescent : on peut obtenir, par l'évaporation, une cristallisation peu nette; ce sont des aiguilles prismatiques, et quelquefois des octaèdres qui contiennent 12 équivalents ou 40,6 pour 100 d'eau, ils ne s'effleurissent qu'à la surface, lorsqu'ils sont exposés à l'air chaud. Quand on les chauffe, ils fondent dans leur eau de cristallisation, se boursouflent, puis au rouge le sel se décompose; l'acide sulfurique se dégage entièrement; il reste de la glucine pure. Il est insoluble dans l'alcool. Il est composé de :

Glucine.	39
Acide sulfurique.	61
	100

La glucine forme des sulfates basiques à différents degrés, bi et pentabasiques, et avec le sulfate de potasse un sulfate double que l'on ne peut faire cristalliser régulièrement : ces cristaux ne contiennent que 6 équivalents d'eau, comme le sulfate double de magnésie et de potasse, ce qui place encore de préférence la glucine au rang des oxydes de la formule RO.

SULFITE DE GLUCINE.

Le sulfite de glucine est très-soluble dans l'eau; on a vu que ce sel ne se décomposait pas comme celui d'alumine, qui, sesquioxyde bien positivement, n'a qu'une affinité très-faible pour les acides peu énergiques, dont elle se sépare au moins en partie par la chaleur de l'ébullition; différence qui, comme on l'a vu, a été utilisée par M. Berthier pour séparer ces deux bases.

Digitized by Google

CARBONATE DE GLUCINE.

Ce sel se présente sous deux états, selon la manière dont on l'a obtenu : par précipitation directe, par double décomposition; il est volumineux, et se dépose très-difficilement. Quand on l'obtient par l'ébullition de sa dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, il est en poudre grenue qui se sépare facilement de la liqueur. Le précipité volumineux est un hydrocarbonate qui contient 5 équivalents d'eau; quand on le dessèche, il est en poudre fine légère, très-douce au toucher. La glucine exposée à l'air se transforme peu à peu en carbonate, et le carbonate chauffé au rouge abandonne facilement son acide.

SILICATES DE GLUCINE.

Nous avons cité, en parlant du glucinium, les différents silicates simples et doubles que l'on trouve dans la nature : leur étude appartient à la minéralogie. La composition moyenne des émeraudes d'après les diverses analyses, est :

Silice	67,86
Alumine.	16,32
Glucine	13,93
	88,11

plus 1,89 d'oxydes de fer, de chrome, de calcium.

PHOSPHATE DE GLUCINE.

Ce sel, qui s'obtient par double décomposition, est sous forme d'un précipité gélatineux, insoluble dans l'eau, mais soluble, comme tous les phosphates, dans un excès d'acide; par la chaleur, il se dessèche; puis, au rouge, il fond en un verre transparent.

PHOSPHITE DE GLUCINE.

Il est insoluble; on l'obtient par double décomposition; il se dépose en poudre blanche.

HYPOPHOSPHITE DE GLUCINE.

Ce sel est très-soluble, incristallisable; il peut se dessécher, et est alors en masse dure d'un aspect vitreux.

Digitized by Google

ALUMINIUM, Al = 13,7 ou 170,98.

L'aluminium a été découvert par H. Davy, à la même époque que tous les métaux de ce groupe, à la suite de la découverte des métaux alcalins. M. Wöhler plus tard, en faisant réagir le potassium sur le chlorure d'aluminium anhydre, est parvenu le premier à l'obtenir en quantité assez considérable pour pouvoir en décrire les propriétés, mais encore ne put-il l'avoir qu'en poudre grise qui, sous le brunissoir, prenait l'éclat métallique et la couleur de l'étain : M. Sainte-Claire Deville, en modifiant le procédé de M. Wöhler, et remplaçant le potassium par le sodium, est enfin parvenu à l'obtenir fondu et coulé en lingots dont la surface est d'un blanc plus pur que celui de l'étain. Lorsque le métal n'est pas pur, il présente une nuance d'un gris bleuâtre qui se rapproche de celle du zinc. Sa densité est d'environ 2,5; il est extrêmement sonore; il fond à une température voisine de celle de la fusion de l'argent; il est malléable, ductile, on peut facilement le réduire en lames et en fils; lorsqu'il est travaillé à la lime et poli, sa couleur est différente: elle paraît d'un gris tirant plutôt sur celui du plomb que sur celui de l'acier. Malgré sa faible densité, il est très-tenace; il est en même temps très-rigide; il ne s'altère pas sensiblement à l'air, même quand on le chauffe. Nous ne connaissons pas son coefficient de dilatation; il serait heureux qu'il fût très-faible : ce métal, ne s'altérant pas sensiblement à l'air, pourrait servir avec avantage pour les cercles et les échelles graduées des instruments de précision. Ce métal se travaille aussi facilement que l'argent, et l'on peut même se dispenser de le recuire pendant le travail; son extrême légèreté le rend précieux pour la confection des poids de fractions de grammes, auxquels on peut donner des dimensions beaucoup plus grandes, et qui, bien que plus altérables que ceux de platine, le sont beaucoup moins que ceux de cuivre : ces dimensions font qu'on peut les égarer avec moins de facilité et les ajuster plus aisément. Les objets fabriqués peuvent être blanchis en les trempant d'abord dans une solution concentrée de potasse ou de soude; puis, après les avoir lavés, on les plonge dans de l'acide nitrique.

L'aluminium a la propriété de dissoudre le silicium et le bore, et de décomposer à la chaleur rouge-cerise les chlorures de silicium et de bore; c'est ainsi qu'en faisant passer du gaz hydrogène chargé de vapeur des chlorures de ces deux corps sur de l'aluminium placé dans une nacelle, dans un tube de porcelaine, M. H. Sainte-

Digitized by Google

Claire Deville est parvenu à obtenir du silicium pur en aiguilles longues de 6 à 7 millimètres, qui sont tantôt des prismes hexagonaux surmontés d'une pyramide aiguë à faces courbes, tantôt des rhomboèdres aigus, enfilés en chapelets.

M. Wöhler était arrivé aux mêmes résultats de son côté en même temps. Dans cette réaction, l'aluminium se combine avec le chlore, et le chlorure d'aluminium se volatilise.

Les acides sont sans action sur ce métal, excepté l'acide chlorhydrique; le chlore et les chlorures l'attaquent facilement; l'acide nitrique le plus concentré et bouillant n'agit lui-même que difficilement : c'est pourquoi, quand on s'en sert, comme l'a proposé M. Hulot, en l'associant au zinc pour faire les couples des piles, on plonge ces couples pendant quelques secondes dans l'acide nitrique pour leur rendre leur première énergie, ils doivent être amalgamés. Pour rendre l'action de l'aluminium plus sensible, M. Hulot le plonge un instant dans l'acide chlorhydrique, qui, l'attaquant facilement, rend rugueuse la surface polie par le laminage.

Les alcalis l'attaquent facilement; il ne pourrait pas remplacer l'argent pour les creusets et capsules destinés à les fondre.

L'aluminium ne peut être soudé qu'au moyen d'un alliage d'iridium; ce qui n'a rien d'extraordinaire, car on emploie toujours des alliages d'une composition analogue à celle des métaux que l'on veut souder. Ces alliages, que l'on nomme *soudures*, doivent toujours être composés de telle manière que leur fusibilité soit sensiblement plus facile que celle des pièces à souder.

La préparation de l'aluminium s'opère en faisant passer de la vapeur de chlorure anhydre de ce métal sur du sodium contenu dans des espèces de nacelles en cuivre disposées dans des tuyaux chauffés au rouge sombre : la réaction s'opère facilement; on obtient ainsi du chlorure de sodium et de l'aluminium que l'on peut fondre ensuite et couler en lingots.

$$Al^2Cl^3 + 3\,Na = 2\,Al + 3\,NaCl.$$

Nous verrons plus loin comment M. Deville obtient en grand le chlorure d'aluminium pur qui est nécessaire pour préparer l'aluminium. Ce procédé, qui a donné tout l'aluminium sur lequel on a fait jusqu'ici des essais, sera probablement remplacé par celui que vient de trouver M. G. Rose de Berlin. On trouve au Groenland, à Ivikaël près de la baie d'Arksur, dans un gneiss, un minéral en masses laminaires qui est connu sous le nom de *kryolithe*, et qui est

Digitized by Google

composé d'aluminium, de sodium et de fluor : ce minéral, extrêmement fusible, est peu dur; fort rare autrefois, on s'en procure maintenant des quantités assez considérables pour que M. Rose ait essayé d'en retirer l'aluminium; voici comment il procède : La kryolithe est réduite en poudre très-fine, et disposée dans un creuset de porcelaine par couches alternatives, avec du sodium réduit en plaques minces; la couche supérieure est en kryolithe. On place le creuset de porcelaine dans un creuset de terre, et l'on chauffe au rouge jusqu'à ce que la fusion soit complète; on brasse alors la matière avec une baguette en terre, puis on laisse refroidir. Tout l'aluminium se trouve au fond, sous forme d'un culot. Voici l'équation de la réaction:

$$Al^2Fl^3,\ 3\,Na\,Fl + 3\,Na = 2\,Al + 6\,Na\,Fl.$$

M. Rose dit que le rendement est loin de répondre aux résultats annoncés par la théorie. L'aluminium obtenu ainsi contient du silicium. Si, pour éviter cet inconvénient, on se sert d'un creuset de fer, l'aluminium contient une proportion notable de ce métal.

M. Deville, ayant reçu de M. Rose une certaine quantité de ce minéral, a obtenu les mêmes résultats que ce chimiste, et a voulu essayer ce même mode en employant le chlorure double d'aluminium et de sodium; mais alors il n'a pu obtenir l'aluminium en culot métallique. Mais, y ayant ajouté du fluorure de calcium, la réaction s'est opérée aussi nettement qu'avec la kryolithe. Ce procédé, ainsi modifié par M. Deville, est beaucoup plus facile à employer que l'ancien, auquel il devra être certainement substitué, si l'on parvient à éviter la présence du silicium, qui cependant n'est jamais en assez grande quantité pour enlever au métal sa malléabilité.

Le prix de ce métal sera probablement encore longtemps trop élevé pour qu'il puisse réaliser tout ce que l'on s'en était promis, devant employer des quantités considérables de sodium pour n'obtenir qu'une faible proportion de ce métal. Son altérabilité par l'acide chlorhydrique, le chlore, les chlorures et les alcalis rend aussi son emploi beaucoup plus restreint.

OXYDE D'ALUMINIUM, ALUMINE, $Al^2O^3 = 51,4$ ou 641, 96.

L'alumine se trouve dans la nature anhydre et à l'état d'hydrate. Lorsquelle est anhydre, elle est souvent transparente et presque pure, souvent cristallisée, et constitue ainsi des pierres précieuses connues en minéralogie sous le nom de *corindons* et par les joail-

Digitized by Google

leirs sous celui de pierres orientales, dont la couleur fait varier le nom; on en trouve qui sont incolores, ce sont les saphirs blancs :

Rouge	rubis oriental.	
Orangé.	hyacinthe	id.
Bleu d'azur.	saphir	id.
Jaune.	topaze	id.
Jaune verdâtre. . . .	chrysolithe	id.
Vert.	émeraude	id.
Vert bleuâtre.	aigue marine	id.
Violet.	améthyste	id.

Ce ne sont cependant ni des saphirs, ni des rubis, ni des topazes; mais on leur donne les noms des gemmes auxquels ils ressemblent par la couleur et sont d'un prix plus élevé, si ce n'est pour l'émeraude et le rubis. Le haut prix de ces pierres est dû à leur extrême dureté; car le diamant seul est plus dur : aussi gardent-elles parfaitement leur poli. Les cristaux dérivent d'un rhomboèdre aigu; mais on trouve plus habituellement le prisme à six pans, tantôt basé, tantôt terminé par des pyramides, et des dodécaèdres bipyramidaux. Sa densité varie de 3,9 à 4,3.

On trouve abondamment dans quelques localités un corindon granulaire, dont la couleur varie beaucoup, qui est bien moins pur que celui qui est cristallisé et que l'on connaît dans les arts sous le nom d'émeril, et sert en raison de sa dureté à polir les pierres fines, les métaux, les glaces, etc. Pour cela on le réduit en poudres plus ou moins fines, qui sont numérotées dans le commerce, et que l'on applique souvent sur du papier enduit d'une dissolution de colle forte et que l'on nomme papier d'émeril, qui prend les numéros de la poudre que l'on y a fait adhérer : c'est de la même manière que l'on prépare le papier de verre, pour lequel l'émeril est remplacé par de la poudre de verre plus ou mois fine. L'émeril contient toujours une forte proportion d'oxyde de fer. Une analyse faite par Vauquelin a donné la composition suivante :

Alumine.	53,83
Silice.	12,66
Chaux.	1,66
Oxyde de fer.	24,66
Perte.	7,19
	100,00

Digitized by Google

Les corindons contiennent aussi quelques oxydes métalliques, auxquels ils doivent leurs diverses couleurs.

Les plus beaux corindons viennent du Pégu, de Ceylan, etc. On en trouve de petits cristaux dans le ruisseau d'Expailly, près du Puy en Velay. L'émeril est beaucoup plus abondant et plus fréquent et sous forme de roches.

L'alumine se trouve en outre dans la nature à l'état de combinaison avec divers corps. Ainsi le vrai rubis, ou *rubis spinelle*, est une combinaison de l'alumine avec la magnésie colorée par l'acide chromique. Vauquelin y a trouvé :

Alumine.	82,47
Magnésie.	8,78
Acide chromique.	6,18
Perte.	2,57
	100,00

Une variété colorée en brun et nommée *pléonaste* contient de l'oxyde de fer au lieu d'acide chromique; un autre spinel contient de l'oxyde de zinc. On la trouve aussi combinée avec le fluor, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, etc., surtout avec l'acide silicique à l'état d'argile.

L'alumine anhydre pure est blanche, douce au toucher, légère, en poudre, inodore et insipide; elle happe à la langue, c'est-à-dire qu'elle y adhère, et semble alors avoir une saveur astringente; elle est cependant tout à fait insoluble dans l'eau. Elle est infusible au feu de forge; mais au chalumeau d'hydrogène et d'oxygène, ou par l'action d'une pile énergique, elle fond en un globule qui par le refroidissement prend un aspect cristallin; par la calcination à une forte chaleur rouge, et à plus forte raison par la fusion, elle acquiert une dureté excessive, et l'on peut s'en servir pour couper le verre. Cette propriété d'acquérir une très-grande dureté par une très-haute température ne se rencontre pas seulement dans l'alumine : l'oxyde de chrome, le peroxyde de fer, sont dans le même cas; c'est presque un caractère distinctif des oxydes de la formule R^2O^3, quand la chaleur ne les décompose pas.

L'alumine, même calcinée au rouge, quoique insoluble dans l'eau, a une si grande affinité pour elle qu'elle condense facilement 15 pour 100 de son poids de l'humidité atmosphérique. Quand on souffle doucement sur l'alumine sèche, elle absorbe la vapeur d'eau entraînée par l'expiration, et répand alors une odeur particulière à

Digitized by Google

laquelle on a donné le nom d'odeur argileuse, parce que les argiles jouissent de cette propriété qui appartient d'ailleurs à toutes les pierres qui happent à la langue. Et quand elle est combinée avec l'eau, on ne peut détruire la combinaison qu'en chauffant l'alumine au rouge; cette affinité si grande de l'alumine pour l'eau joue un rôle important dans l'agriculture; elle retient l'eau dans des terrains qui sans cela seraient trop secs pour entretenir la végétation; mais, si le terrain est trop alumineux, cette eau retenue en abondance fait pourrir les racines, et peut détruire les plantes; de là la nécessité de fournir des matières argileuses aux terrains qui en sont dépourvus, et d'ajouter, à ceux qui en contiennent trop, des substances qui, comme le sable, la chaux, peuvent diviser les argiles et permettre aux terrains de se dessécher assez pour que la végétation puisse continuer facilement.

L'alumine hydratée se trouve aussi dans la nature et constitue deux variétés minéralogiques : le *Diaspore* dont on ne connaît pas le gisement, est cristallin et paraît dériver d'un prisme rhomboïdal, est grisâtre, raye le verre. Sa densité est 3,43. On en connaît deux analyses; dans l'une d'elles, Vauquelin a trouvé du fer, ce qui tient à ce que souvent il y a des parties noires, qui sont du diaspore mêlé d'oxyde de fer.

Alumine.	80	85,1
Eau.	17	14,9
Oxyde de fer.	3	»
	100	100,0

C'est un monohydrate Al^2O^3,HO.

L'autre variété, nommée *gibsite*, est fibreuse, radiée, sous forme de stalactites groupées, d'un blanc verdâtre; sa densité est 2,4. Elle est composée de :

Alumine.	65,6
Eau.	34,4
	100,0

C'est un trihydrate $Al^2O^3,3HO$.

L'alumine obtenue par précipitation est toujours à l'état d'hydrate gélatineux : lorsqu'on laisse sécher à l'air cet hydrate bien lavé, il diminue de volume, prend l'aspect corné; et quand à la température

Digitized by Google

de + 25°, le poids ne change plus; il contient 8 équivalents d'eau $Al^2O^3,8HO$, ou :

Alumine.	41,7
Eau.	58,3
	100,0

Pour préparer l'alumine, on décompose ordinairement une dissolution d'alun par l'ammoniaque, ou les carbonates de potasse ou de soude; mais, pour que l'alumine soit pure, il faut avoir eu soin de purifier l'alun lui-même, parce qu'il contient souvent de l'oxyde de fer dont on ne peut débarrasser l'alumine quand une fois les deux oxydes ont été précipités ensemble : quand on se sert des carbonates alcalins pour décomposer l'alun, on emploie celui-ci de préférence en dissolution bouillante, et l'on doit ajouter un excès de carbonate, sans quoi le précipité pourrait contenir du sous-sulfate d'alumine, et avant de filtrer on laisse le tout en digestion pendant quelque temps. L'emploi des carbonates de potasse ou de soude présente un inconvénient assez grave, c'est que, malgré les lavages, l'alumine en retient toujours une certaine quantité; c'est pourquoi l'on doit préférer l'ammoniaque ou son carbonate. Le lavage doit être fait avec le plus grand soin; car il présente de grandes difficultés, si l'on a pas le soin de remettre immédiatement de l'eau sur le précipité au fur et mesure qu'elle s'écoule, parce qu'alors le dépôt, prenant immédiatement du retrait, se gercerait, et l'eau que l'on ajouterait pour continuer le lavage, passant de préférence par ces gerçures, ne laverait pas le précipité, quelque quantité que l'on en mît; aussi est-il avantageux de disposer au-dessus de l'entonnoir A (*fig.* 242) un flacon B, plein d'eau, muni d'un tube C assez large, adapté solidement au col par un bouchon; ce flacon est renversé au-dessus de l'entonnoir, et tenu par un support D à une hauteur convenable pour que le tube plonge de 1 à 2 milimètres dans le liquide laveur contenu dans le filtre : l'eau qui s'écoule du filtre abaissant le niveau, le tube se trouve en communication avec l'air qui pénètre dans le flacon d'où s'écoule le même volume d'eau, et le fait fonctionner comme la fontaine des oiseaux : le précipité étant ainsi toujours baigné ne se fendille pas, et le lavage s'opère convenablement : on n'a qu'à remplir le flacon

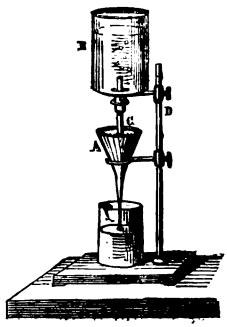


Fig. 242.

Digitized by Google

lorsqu'il est vidé : on continue ainsi jusqu'à ce que l'eau qui sort du filtre soit parfaitement pure.

L'hydrate ainsi obtenu peut être séché à l'air seulement; mais, comme on l'a vu plus haut, il retient alors 8 équivalents d'eau que l'on ne peut lui faire perdre, au moins entièrement; à la température de + 100°, on ne peut rendre l'alumine anhydre qu'en la chauffant au rouge; mais alors elle est moins facilement soluble dans les acides : si on la chauffe à une forte chaleur blanche, elle devient non-seulement d'une très-grande dureté, mais encore complétement inattaquable par les acides.

Quand on chauffe graduellement l'hydrate d'alumine, son volume diminue à mesure que l'eau se dégage. Selon M. de Saussure, on ne pourrait lui faire perdre entièrement son eau, même à la température 170° du pyromètre Wedgewood. Il a dressé la table suivante des quantités d'eau que perd l'hydrate à 8 équivalents ou 58,3 pour 100 d'eau.

Température. Degrés centigrades.	Perte de l'eau pour 100.
62,5	12,2
125,0	19,0
187,5	23,7
250,0	27,2
Pyromètre de Wedgewood.	
13°	42,3
29°	45,0
85°	46,0
106°	47,5
133°	48,25
170°	48,25

Ainsi, d'après ces resultats, l'alumine retient encore 10 des 58,3 pour 100 d'eau qu'elle contenait, quand on la chauffe à la température de la fusion du fer.

On ne pourrait donc obtenir l'alumine anhydre que par la décomsition directe de ses sels, dont les acides peuvent être décomposés ou chassés par la chaleur rouge : d'où il suit que dans les analyses des substances alumineuses, si l'on se contente de calciner l'hydrate, on compte de l'eau comme alumine, il faudrait donc, après l'avoir précipitée et lavée, la combiner à l'acide sulfurique et décomposer le sulfate par la chaleur rouge.

Digitized by Google

M. Berthier ajoute de l'acide sulfureux à la dissolution d'alun en la faisant traverser à froid par un courant de ce gaz avant d'y ajouter de l'ammoniaque : le précipité que l'on obtient alors est un sous-sulfite d'alumine, qui est pulvérulent et peut se filtrer et laver beaucoup plus facilement que l'hydrate en gelée ; il suffit d'une chaleur un peu inférieure au rouge pour chasser l'acide sulfureux, qui n'est que faiblement retenu par une base aussi faible, et il reste de l'alumine pure. M. Walter Crum a fait connaître un nouvel hydrate d'alumine, qu'il a obtenu en décomposant l'acétate d'alumine qui avait été exposé pendant longtemps à la température de +100°. Ce nouvel hydrate est, selon lui, un peu soluble dans l'eau pure.

Gay-Lussac, pour obtenir l'alumine anhydre, a indiqué la calcination au rouge du sulfate double d'alumine et d'ammoniaque ou alun ammoniacal. A cette température, le sulfate d'ammoniaque est entièrement chassé et décomposé, et l'acide sulfurique du sulfate d'alumine est éliminé en même temps : il reste de l'alumine pure.

L'alumine, même à l'état d'hydrate, n'absorbe pas l'acide carbonique de l'air, propriété que présentent tous les oxydes qui ne sont pas très-basiques, et entre autres les sesquioxydes. Lorsqu'on l'humecte avec un peu de nitrate de cobalt pur et qu'on la chauffe au rouge, elle prend une belle couleur bleue. L'alumine a une affinité ou plutôt une puissance adhésive très-grande pour les matières colorantes qui s'y fixent très-solidement ; cette propriété est utilisée dans la teinture et pour la fabrication des laques de diverses couleurs ; elle sert à la fabrication de l'outre-mer artificiel.

La propriété qu'elle a, dans les combinaisons avec la silice qui forment les argiles, de produire, au moyen de l'eau, des pâtes liantes, les fait employer à la fabrication de diverses poteries, briques, etc., et pour modeler les bustes, statues.

L'alumine absorbe facilement les corps gras. Aussi certaines argiles sont-elles employées pour dégraisser les draps, ce sont les argiles à foulon : quelques-unes sont employées comme pierres à détacher : et dans les laboratoires on en fait un lut que l'on nomme *lut gras ;* ces diverse applications seront traitées en parlant des silicates d'alumine. L'alumine forme des sels importants : le sulfate simple, les sulfates doubles ou aluns. Elle est composée de :

Aluminium.	53,3
Oxygène.	46,7
	100,0

Digitized by Google

CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE.

Les sels d'alumine ont toujours une saveur astringente, un peu acide : leurs dissolutions sont précipitées également par la potasse, la soude et l'ammoniaque ; le précipité est soluble dans un excès de potasse ou de soude, mais non d'ammoniaque ; cependant, si les dissolutions sont étendues, une portion de l'alumine se dissout dans ce réactif : on peut facilement distinguer, par ces agents, les sels d'alumine de ceux de magnésie ; ces derniers ne sont plus précipités par l'ammoniaque quand on y ajoute d'avance une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que ceux d'alumine le sont toujours. La magnésie est précipitée par la potasse et la soude, mais ne se dissout pas dans un excès de ces agents ; les sels d'alumine ne sont pas précipités par l'eau de chaux qui précipite ceux de magnésie. Les dissolutions concentrées des sels d'alumine, traités par des dissolutions saturées de sulfates de potasse ou d'ammoniaque, produisent un précipité cristallin d'alun dans lequel on peut reconnaître à la loupe la forme de l'octaèdre. Les carbonates alcalins précipitent l'alumine ; l'acide carbonique, ne se combinant pas, se dégage. Les sulfures alcalins précipitent de même de l'alumine ; et l'acide sulfhydrique se dégage aussi. Lorsque l'on chauffe au rouge un sel d'alumine pur avec du nitrate de cobalt également pur, on obtient une belle couleur bleue : cet essai peut très-bien se faire au chalumeau. Il est nécessaire pour que cette expérience réussisse que le sel d'alumine ne contienne pas d'oxydes métalliques, qui mêleraient leurs couleurs à celle que doit produire le cobalt, et changeraient la nuance caractéristique.

NITRATE D'ALUMINE, Al^2O^4, $3NO^5$.

Ce sel, sans importance, est extrêmement soluble ; on ne peut le faire cristalliser que très-difficilement ; quand on concentre sa dissolution, il se prend en masse gommeuse : ce caractère se retrouve dans un assez grand nombre de sels de cette base ; il est déliquescent, et soluble dans l'alcool. Quand on traite ce sel par l'ammoniaque, on obtient un précipité qui n'est pas de l'alumine, mais un sous-nitrate qui ressemble à de la colle de farine ; si, au contraire, on verse la dissolution de nitrate dans l'ammoniaque, si la dissolution de nitrate d'alumine n'est pas très-concentrée, on obtient de l'alumine : la chaleur le décompose facilement. On l'obtient directement.

Digitized by Google

CHLORURE D'ALUMINIUM, Al^2O^3, 133,9 ou 1671,56.

Le chlorure d'aluminium anhydre est solide, à peu près incolore quand il est pur : il a cependant presque toujours une nuance verdâtre, qui est due à la présence d'un peu de fer ; il est volatil et peut être distillé. On ne peut l'obtenir par la voie humide ; le chlore ne décomposant pas l'alumine, à quelque température que ce soit, on fait intervenir le charbon, qui se combine avec l'oxygène de l'alumine tandis que le chlore se combine avec l'aluminium; le charbon seul ne décomposerait pas plus l'alumine que ne fait le chlore, mais les affinités réunies de ces deux corps, l'un pour l'oxygène, l'autre pour le métal, déterminent la réaction.

On fait un mélange d'alumine pure, ne contenant pas d'alcali, avec du noir de fumée et un peu d'eau de gomme ou d'huile; on en fait des cylindres que l'on place dans un creuset de terre ; on les entoure de charbon en poudre; on recouvre le creuset que l'on chauffe au rouge pour décomposer la matière organique et chasser l'eau si l'on a employé l'eau de gomme : on laisse refroidir lentement. On place ces cylindres dans un tube de porcelaine, AB (fig. 243),

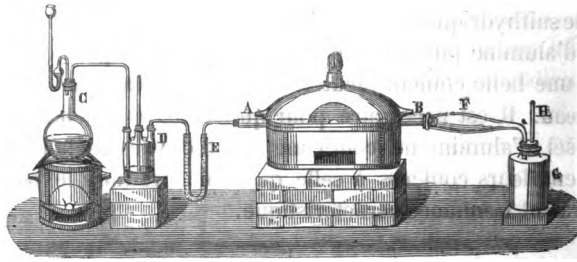


Fig. 243.

posé dans un long fourneau à reverbère; on fait arriver, par l'extrémité A, un courant de gaz chlore dégagé d'un ballon, C; il est lavé dans le flacon D et désséché dans le tube en U, E, qui est rempli de fragments de chlorure de calcium fondu; à l'extrémité B du tube de porcelaine, on adapte une allonge F, dont la courbure pénètre dans le flacon G, fermé par un bouchon qui porte un tube de sûreté H. On fait dégager le chlore pendant que le feu du fourneau s'allume; le dégagement doit être lent; lorsque le tube est arrivé à la température rouge, la réaction commence, le chlorure d'aluminium se volatilise, et les vapeurs viennent se condenser presque entièrement dans l'allonge : le gaz oxyde de carbone, produit en même temps, se dégage

Digitized by Google

avec l'excès de chlore par le tube H; on peut, au lieu d'un tube de porcelaine, employer une cornue tubulée en grès comme pour le chlorure de silicium.

M. Deville, pour sa fabrication de l'aluminium, prépare le chlorure en faisant arriver le chlore lavé et desséché sur le mélange d'alumine et de goudron de houille placé dans une cornue à gaz; il a remarqué que le chlore agissait sur une masse d'une épaisseur de 2 décimètres. Aussi, quoique le dégagement du chlore soit assez rapide, il est entièrement absorbé. Il se forme en même temps du perchlorure de fer qui se volatilise en même temps que le chlorure d'aluminium; il le transforme en protochlorure, qui est beaucoup moins volatil, en faisant passer les vapeurs sur des pointes de fer chauffées à + 400°. De cette sorte, les vapeurs, presque complétement débarrassées de fer, viennent se condenser dans une chambre en maçonnerie garnie en faïence, elles y forment des cristaux incolores et transparents.

Ce chlorure anhydre se combine avec l'acide sulfhydrique, d'après M. Wohler, lorsqu'on le sublime dans une cornue tubulée dans un courant très-abondant de ce gaz : la combinaison s'opère immédiatement et le produit se solidifie en masse blanche, cassante, et dans les parties où il ne s'en condense que peu, en paillettes nacrées. Lorsqu'on chauffe ce produit, même à l'abri de l'air, il se décompose, l'acide sulfhydrique se dégage; l'eau le décompose immédiatement, de la même manière. Il se combine aussi avec l'ammoniaque, la combinaison est solide, volatile, et contient, selon M. Persoz, 27,61 pour 100 d'ammoniaque, et ce produit est représenté par la formule $Al^2Cl^3 + 3\ NH^3$. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air sec, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, le composé est représenté, selon M. H. Rose, par la formule, $Al^2Cl^3 + NH^3$.

Le chlorure hydraté, que l'on pourrait considérer comme un chlorhydrate, s'obtient facilement en traitant l'alumine en gelée par l'acide chlorhydrique : on peut le faire cristalliser en évaporant la dissolution en consistance sirupeuse; ordinairement la cristallisation est confuse, mais par l'évaporation spontanée sous une cloche, dont l'air est continuellement desséché par de la chaux ou du chlorure de calcium fondu, on peut obtenir des cristaux prismatiques à 6 pans contenant 12 équivalents ou 44,7 pour 100 d'eau. Il a une réaction acide.

Lorsqu'on chauffe ce chlorure hydraté pour le dessécher, il se

Digitized by Google

décompose en produisant des vapeurs d'acide chlorhydrique qui se dégagent, il reste de l'alumine.

Le chlorure anhydre est composé de :

Aluminium.	20,46
Chlore.	79,54
	100,00

On obtient un sous-chlorure d'aluminium quand on traite la dissolution du chlorure neutre par une quantité d'ammoniaque insuffisante pour le décomposer complétement; il se dépose alors sous forme d'une masse gélatineuse qui est un peu soluble dans l'eau pure, et, quand on veut le laver sur un filtre, il finit par en obstruer les pores et prend une apparence opaline.

CHLORURE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM ou DE SODIUM, Al^2Cl^3,KCl ou $Al^2Cl^3, NaCl$.

Ces deux chlorures doubles s'obtiennent en chauffant des mélanges de chlorure d'aluminium et de potassium ou de sodium; on chauffe jusqu'au rouge naissant en vase clos. Lorsqu'on les dissout, ils se dédoublent quand on chauffe la liqueur; le chlorure alcalin cristallise.

CHLORATE D'ALUMINE, $Al^2O^3, 3\ ClO^5$.

Ce sel est très-soluble, déliquescent; il détone très-faiblement par la chaleur; sur un charbon rouge, il donne une flamme violette On le prépare en versant une dissolution bouillante de chlorate de potasse dans celle de fluosiliciure d'aluminium.

PERCHLORATE D'ALUMINE, $Al^2O^3,3\ ClO^7$.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool, incristallisable : on l'obtient directement ou par le perchlorate de potasse en dissolution bouillante et le fluosiliciure d'aluminium.

Digitized by Google

BROMURE D'ALUMINIUM, Al^2Br^3. = 262,3 ou 3 276,86.

On connaît le bromure anhydre et le bromure hydraté; le premier s'obtient comme le chlorure anhydre, en remplaçant le chlore par la vapeur de brome; il ressemble d'ailleurs à ce chlorure. Le bromure hydraté s'obtient par l'acide bromhydrique et l'alumine en gelée, ou par le sulfate d'alumine et le bromure de barium ou même de calcium; la dissolution, concentrée en consistance de sirop, abandonne des cristaux en aiguilles : on ne peut lui faire perdre son eau sans le décomposer, comme le chlorure : il est composé de :

Aluminium.	10,45
Brome.	89,55
	100,00

BROMATE D'ALUMINE, Al^2O^3, 3 BrO^5.

Le bromate d'alumine est très-soluble, déliquescent, incristallisable : en évaporant sa dissolution, elle donne une masse gommeuse, transparente. On l'obtient directement.

IODURE D'ALUMINIUM, Al^2I^3 = 402,4 ou 5076,56.

On n'a pu obtenir jusqu'ici l'iodure d'aluminium anhydre, pas même par l'action directe de la vapeur d'iode sur l'aluminium métallique; mais on prépare l'iodure hydraté en traitant l'alumine en gelée par l'acide iodhydrique; il ressemble au chlorure et au bromure, et se décompose comme eux lorsqu'on le chauffe pour en chasser l'eau; il est composé de :

Aluminium	6,81
Iode.	93,19
	100,00

IODATE D'ALUMINE, Al^2O^3, $3IO^5$.

Cet iodate, quoique très-soluble et déliquescent, peut cependant cristalliser confusément dans l'appareil dessiccateur; on le prépare comme le bromate.

Digitized by Google

FLUORURE D'ALUMINIUM, Al^2Fl^3 = 81,4 ou 1081,38.

Ce sel est très-soluble dans l'eau; on ne peut pas le faire cristalliser; quand on évapore sa dissolution, elle forme d'abord une masse sirupeuse, transparente; par la dessication il présente l'aspect de la gomme et se détache facilement du vase : il ne se dissout pas immédiatement dans l'eau : aussi semble-t-il insipide quand on le met sur la langue; mais au bout de quelque temps il se dissout sans résidu. Il n'éprouve donc pas de décomposition à la température qui est nécessaire pour obtenir la dessication; mais, lorsqu'on le chauffe au rouge, il perd une partie du fluor, et il reste un fluorure basique, qui n'est plus décomposé par la chaleur : on obtient ce même fluorure basique en faisant digérer de l'alumine en gelée avec le fluorure neutre, à une douce chaleur; il prend alors l'aspect d'une gelée; et, quand on le dessèche, il se prend de même en masse gommeuse. On prépare le fluorure neutre en traitant l'alumine en gelée par l'acide fluorhydrique. Il est composé de :

Aluminium.	33,66
Fluor.	66,34
	100,00

M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu un fluorure d'aluminium anhydre qui cristallise en cubes et ressemble parfaitement au fluorure de calcium; ils sont inattaquables par les acides fluorhydriques, nitro-fluorhydrique, ce qui permet d'en séparer le silicium qui y adhère; ils ne sont pas plus attaquables par l'acide sulfurique bouillant, il est volatil au rouge blanc : M. Deville l'a obtenu en décomposant le fluorure de silicium par l'aluminium; mais il a vu qu'on peut l'obtenir en desséchant fortement le fluorure obtenu directement, en chauffant ensuite au rouge blanc dans un tube de charbon ou de platine que l'on fait traverser par un courant d'hydrogène sec. Il a exactement la formule $Al^2 Fl^3$.

FLUORURES DE POTASSIUM ET D'ALUMINIUM.

On connaît deux combinaisons de fluorures de potassium et d'aluminium : l'une est représentée par $2\,KFl + Al^2 Fl^3$; l'autre, par $3\,KFl + Al^2 Fl^3$. La première de ces deux combinaisons s'obtient en versant la dissolution de fluorure de potassium dans celle de fluorure d'aluminium dont on laisse un excès : on l'obtient plus cer-

Digitized by Google

tainement en laissant de l'alumine en gelée et en excès en digestion avec du fluorure acide de potassium. Lorsqu'au contraire on verse goutte à goutte la dissolution de fluorure d'aluminium dans celle de fluorure de potassium en laissant un excès de fluorure de potassium, il se produit un dépôt sous forme d'un précipité gélatineux qui, lavé et séché, se met en poudre blanche. On obtient d'autres combinaisons de ces deux fluorures en versant du fluorure de potassium dans une dissolution d'alun. Ces fluorures doubles pourraient servir à préparer l'aluminium.

FLUORURE DE SODIUM et D'ALUMINIUM. Kryolithe $Na\,Fl + Al^2\,Fl^3$.

On peut obtenir des combinaisons de ces deux fluorures comme de ceux du potassium et d'aluminium; ils sont moins solubles et n'offrent pas beaucoup d'intérêt, à part la préparation de l'aluminium. Celui que l'on trouve dans la nature, que l'on nomme *kryolithe* et dont nous avons parlé à l'extraction de l'aluminium, offre seul de l'intérêt sous ce point de vue : il était fort rare, depuis quelque temps on en a fait venir une certaine quantité du Groenland, seule contrée où l'on en ait trouvé jusqu'ici. Le minéral est composé de :

	Sodium.	18,79
	Aluminium.	22,38
	Fluor.	58,83
		100,00
Ou	Fluorure de sodium.	33,5
	Fluorure d'aluminium. . . .	66,5
		100,0

FLUORURE D'AMMONIUM ET D'ALUMINIUM.

Cette combinaison est assez soluble dans l'eau pure, et très-peu dans celle qui contient un excès de l'un de ses principes constituants. On l'obtient en mettant de l'alumine en gelée en digestion avec du fluorure d'ammonium. Lorsqu'on veut concentrer la dissolution, il se dégage de l'ammoniaque; et, si l'on opère dans une cornue, on distille ensuite du fluorure acide d'ammonium; il reste le fluorure basique d'aluminium que la chaleur ne décompose pas.

Digitized by Google

FLUOBORURE D'ALUMINIUM.

Ce sel est peu soluble dans l'eau pure, et assez soluble quand elle est acide : on l'obtient par double décomposition : lorsqu'on chauffe le précipité, il fond à la chaleur rouge, et se décompose en fluorure de bore qui se volatilise en borate d'alumine qui reste.

FLUOSILICIURE D'ALUMINIUM.

Ce sel s'obtient directement en faisant digérer de l'alumine en gelée avec de l'acide hydrofluosilicique : par l'évaporation il se prend en gelée transparente, que l'on peut dessécher; elle se fend et jaunit alors. Il est très-soluble; mais, quand il a été desséché, il ne se dissout que très-lentement.

On trouve dans la nature un fluosiliciure d'aluminium, qui est la véritable topaze, pierre fine qui est rarement d'un haut prix : sa forme dérive d'un octaèdre ou d'un prisme rectangulaire. Sa densité est 3,56; elle raye le quartz; elle est électrique par la chaleur; il y en a d'incolore, que l'on trouve au Brésil, à la Nouvelle-Zélande, et que souvent on a voulu faire passer pour des diamants. Sa couleur la plus ordinaire est le jaune plus ou moins foncé, tirant quelquefois sur le rougeâtre; on en trouve aussi d'un bleu verdâtre. La variété jaune du Brésil, chauffée au rouge dans des cendres, prend une belle couleur rouge qui les fait ressembler au rubis : on lui donne alors le nom de rubis balais.

La composition de cette pierre varie tellement que quelques-unes pourraient être considérées comme des mélanges de fluorure et de fluosiliciure d'aluminium.

SULFURE D'ALUMINIUM, $Al^2 S^3 = 75,4$ ou 941,96.

Le sulfure d'aluminium est en masse noire, d'un aspect un peu métallique; exposé à l'air, il en absorbe peu à peu l'oxygène, de l'acide sulfhydrique se dégage : c'est l'eau hygrométrique de l'atmosphère qui intervient pour produire cette transformation; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, ce phénomène se produit instantanément; l'acide sulfhydrique se dégage, il reste de l'alumine. C'est pourquoi, quand on le met sur la langue, il donne la saveur

Digitized by Google

d'œufs pourris, et en même temps un sentiment de chaleur sensible. On obtient ce composé en chauffant de l'aluminium au rouge dans de la vapeur de soufre. Il est composé de :

Aluminium.	36,34
Soufre.	63,66
	100,00

SULFATE D'ALUMINE, $Al^2 O^3, 3 SO^3 = 171,4$ ou 2141,96.

Le sulfate d'alumine se trouve à l'état naturel dans quelques localités : il est ordinairement en masses fibreuses, dans l'île de Milo, sur le volcan de Pasto, etc.; nous avons eu occasion d'examiner un échantillon venant du Pérou; il était d'une blancheur parfaite et ne contenait pas de traces de fer. Il paraît que dans ce gisement il est très-abondant; mais la difficulté des transports et le bas prix de ce produit en Europe, depuis qu'on le fabrique sur une grande échelle, empêcheront l'importation.

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, qui en dissout la moitié de son poids à la température ordinaire, et presqu'en toute proportion à celle de l'ébullition, il n'est cependant pas sensiblement soluble dans l'alcool; il cristallise confusément en feuilles ou en aiguilles flexibles; qui ont un éclat nacré; sa saveur est fortement astringente. Les cristaux contiennent 18 équivalents ou 48 pour 100 d'eau; lorsqu'on le fait cristalliser à une basse température, il en contient 27 équivalents. Quelque neutre qu'il soit, il a toujours une réaction acide sur la teinture de tournesol.

Quand on chauffe les cristaux, ils fondent dans leur eau de cristallisation, en continuant à chauffer, l'eau s'évapore le sel se boursoufle fortement, et finit par se dessécher : dans cet état, il ne se dissout que lentement, mais complétement dans l'eau; si l'on chauffe au rouge vif pendant quelque temps, l'acide sulfurique se dégage entièrement; il ne reste que l'alumine.

On prépare maintenant ce sel en très-grande quantité pour les arts; pour certaines teintures il est employé de préférence aux aluns de potasse ou d'ammoniaque; pour cet usage il doit être débarrassé du fer autant que possible; mais, dans la fabrication des aluns, on se sert de sulfate d'alumine beaucoup moins pur, parce que, les aluns cristallisant facilement, on peut les purifier plus aisément.

La fabrication du sulfate d'alumine se fait par deux procédés très-différents : celui qui sert à la fabrication des aluns s'obtient au

Digitized by Google

moyen du grillage en tas de schistes alumineux mélangés naturellement ou artificiellement de pyrite de fer. Pour opérer, on dispose sur le sol, qui a été battu convenablement, une aire imperméable. Lorsque la pyrite est susceptible de se griller spontanément, on n'emploie pas de combustible, mais ordinairement on est obligé d'y avoir recours; pour cela on dispose un lit de fagots de 33 mètres de long sur 2 ou 2 ½ mètres de large; ces fagots ont 1 mètre de long sur 33 centimètres de diamètre; on les recouvre d'une couche de 60 à 70 centimètres de schiste, puis on met le feu au centre du tas, et, au moyen d'évents que l'on pratique dans le chiste, on dirige la combustion convenablement; lorsqu'elle est presque achevée, on superpose un nouveau lit de fagots que l'on recouvre de même de schiste pyriteux, et l'on dispose ainsi successivement 6 couches; cette combustion peu active donne lieu à un dégagement abondant d'acide sulfureux, lequel se combine en grande partie avec l'oxyde de fer qui se forme en même temps, et avec l'alumine du schiste : l'opération ainsi conduite dure deux mois au plus.

Dans les contrées où la houille est abondante et le bois cher, on remplace les fagots par de la houille menue; on peut de même employer le lignite ou la tourbe; et, lorsque le schiste est bitumineux ou naturellement mêlé de houille, comme cela arrive quelquefois, on ne répète pas les couches de combustible.

Lorsque les pyrites peuvent se griller spontanément, on favorise cette réaction en arrosant un peu le schiste en disposant le tas, et l'on doit réitérer les arrosages de temps en temps.

La matière, après le grillage, contient un assez grand nombre de produits, qui varient selon la nature du combustible; les fagots donnent des cendres qui contiennent de la potasse, laquelle se combine avec l'acide sulfureux et se transforme en sulfate; la houille donnant de l'ammoniaque, il se produit de même du sulfate d'ammoniaque; ces deux sulfates alcalins se combinent avec une partie du sulfate d'alumine pour former des aluns de potasse ou d'ammoniaque; il y a nécessairement des sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer formant aussi des sulfates doubles, le premier avec le sulfate d'alumine, le second avec le sulfate de potasse.

La masse grillée est soumise à des lessivages méthodiques comme pour les potasses et les soudes: on obtient ainsi des liqueurs qui marquent au moins 11° au pèse-sel, afin de diminuer les frais d'évaporation nécessaires pour l'amener à marquer 36°. Arrivées à ce terme, les li-

Digitized by Google

queurs sont laissées en repos pendant quelques heures, afin de laisser déposer le sous-sulfate de sesquioxyde de fer; et, lorsque les liqueurs sont devenues parfaitement limpides, on les décante dans de vastes cristallisoirs; on y laisse refroidir complétement la dissolution, laquelle abandonne peu à peu l'alun, qui est très-peu soluble à froid et cristallise sur les parois. On décante de nouveau les eaux mères pour les concentrer à environ 40°: on obtient alors par le refroidissement des cristaux de sulfate de fer; on évapore et laisse cristalliser ainsi encore deux fois; enfin on concentre en consistance sirupeuse, et l'on obtient encore des cristaux confus qui sont un mélange de sulfate d'alumine et de fer qui est employé en Perse pour faire paraître les veines des damas.

Les eaux mères de ce dernier dépôt sont encore évaporées jusqu'au point où une petite portion de la dissolution coulée sur une plaque se prend en masse. Malgré tous ces soins, le sulfate d'alumine que l'on obtient ainsi contient encore une très-grande quantité de sulfate de fer; aussi se colore-t-il à l'air, parce que le sel de fer, qui contient ce métal à l'état de protoxyde, passe à l'état de sous-sulfate de peroxyde. La purification directe de ce sulfate d'alumine serait trop coûteuse; et l'on ne s'en sert que pour faire de l'alun que l'on purifie beaucoup plus facilement par des cristallisations qui s'opèrent très-facilement.

Le sulfate d'alumine qui doit être employé directement s'obtient au moyen des argiles ou du kaolin, qui est une substance analogue aux argiles, et qui est le résultat de la décomposition spontanée de roches feldspathiques.

Les argiles, comme on le verra plus loin, sont des silicates d'alumine contenant souvent de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de fer et de l'alumine hydratée dont la proportion doit varier beaucoup. Ces argiles contiennent toujours de l'eau hygrométrique, et en outre de l'eau de combinaison : la première peut être éliminée par la température de + 100°; mais celle qui est combinée ne peut être expulsée que par la température rouge. Les argiles sont presque inattaquables quand on les traite par les acides tant qu'elles sont hydratées; mais M. Berthier a observé le premier qu'après leur calcination à une température assez élevée seulement pour chasser l'eau, elles sont facilement décomposées par les acides qui se combinent avec l'alumine. C'est cette propriété dont on tire parti dans les arts pour fabriquer le sulfate d'alumine.

En général les fabricants choisissent de préférence le kaolin de

Digitized by Google

Cornouailles, s'imaginant qu'il contient moins de fer, parce qu'il est blanc; les analyses comparatives que nous citerons en parlant des argiles montreront que, dans beaucoup de cas, des argiles qui semblent riches en fer en contiennent cependant moins que le kaolin. Le seul avantage du kaolin, c'est qu'il contient proportionnellement plus d'alumine que la plupart des argiles; mais cet avantage est plus que compensé par la différence de prix.

Dans la pratique ordinaire, on calcine les argiles dans un four à réverbère; il est important de ne pas élever la chaleur trop fortement, parce que l'hydrate d'alumine ne pourrait plus être dissous par l'acide. Il est important de choisir des argiles qui ne contiennent pas de la chaux, car cette base neutraliserait en pure perte une partie de l'acide sulfurique, et, le sulfate de chaux qui en résulterait n'étant pas complétement insoluble, le sulfate d'alumine en contiendrait toujours une certaine proportion. Il est nécessaire, quand on n'en a pas le choix, et que l'argile contient du sulfate de chaux, de la traiter, avant la calcination, par l'acide chlorhydrique. Cet acide, en outre, peut dissoudre une partie de l'oxyde de fer qui souvent y provient de la décomposition de pyrites disséminées dans la masse; après l'action de cet acide, on doit laver et laisser sécher à l'air.

L'argile est ensuite portée sur la sole d'un four à réverbère : la calcination se faisant au contact de l'air, l'oxyde de fer absorbe de l'oxygène et se change en sesquioxyde, qui se combine moins facilement avec l'acide, surtout après la calcination. On n'est pas certain de la réaction qui se produit par cette calcination pour rendre l'alumine soluble; toujours est-il qu'alors l'alumine de l'argile se combine rapidement avec l'acide.

Quelle que soit la composition de l'argile, ce dont les fabricants ne s'inquiètent pas, l'argile calcinée est mise en poudre et tamisée. On ajoute à 100 d'argile 40 d'acide sulfurique sortant des chambres de plomb, qui marque de 50 à 53° à l'aréomètre de Baumé; on brasse bien ce mélange dans un bassin fait en grès non calcaire ou en lave. Ce bassin est surmonté d'une voûte en briques, et placé à la suite du four à réverbère dans lequel on opère la calcination de l'argile : la température n'y dépasse pas 80°. On brasse de temps en temps la masse que l'on chauffe ainsi pendant deux jours : cette manière d'opérer laisse une grande quantité d'acide sulfurique en excès, et l'argile retient une quantité très-sensible d'alumine non dissoute. Lorsque l'opération est ainsi terminée, on retire la masse que l'on fait tomber dans des bacs en bois doublés de plomb, et l'on y ajoute de

Digitized by Google

l'eau. Ces bacs, très-larges (car leur surface est d'environ 5 mètres carrés), n'ont qu'une hauteur de 66 centimètres. On remue la matière avec des râbles de bois que l'on enlève afin de laisser éclaircir la liqueur pour la décanter : la première eau marque 18 à 19° au pèse-sel; la seconde, 13 ou 14°. Ces deux dissolutions sont évaporées, les deux autres eaux de lavage servent ensuite pour les deux premiers lavages d'une nouvelle opération.

On fait évaporer les eaux ensemble à 14 et 19°, jusqu'à ce qu'elles aient atteint 20 ou 21° au plus, pour les faire écouler dans un bassin où, par le repos, elles laissent déposer les matières les plus fines qui étaient restées en suspension. On les concentre ensuite jusqu'à ce qu'elles marquent 35°. On laisse refroidir ; il se dépose alors des cristaux d'alun sur les parois des bacs; car les argiles contiennent toujours un peu de potasse, dont la proportion est quelquefois de 2 à 5 pour 100; on les concentre de nouveau jusqu'à 45° pour les couler dans des caisses carrées et peu profondes en plomb, où elles ne tardent pas à se prendre en masse.

Préparé seulement ainsi, le sulfate d'alumine, quoique très-blanc, contient une quantité plus ou moins considérable de sulfate de fer qui ne colore pas, parce que l'excès d'acide empêche qu'il n'y ait production de sulfate de sesquioxyde de fer basique; mais cet excès d'acide rend le sulfate d'alumine très-hygrométrique. Nous avons trouvé des sulfates d'alumine vendus dans le commerce comme purs et neutres, et qui contenaient une quantité considérable de sulfate de fer et $\frac{1}{4}$ d'acide de plus qu'il n'était nécessaire pour neutraliser l'alumine; quelques fabriquants ajoutent même de l'acide sulfurique après la lixiviation pour le rendre plus acide : cette fraude a pour but non-seulement d'augmenter le poids, mais encore de le maintenir blanc, et de faire croire ainsi qu'il ne contient pas de fer.

La fabrication avec le kaolin se fait de la même manière ; mais on chauffe le mélange de kaolin calciné et d'acide jusqu'à 150°. On opère d'ailleurs comme lorsqu'on se sert d'argile.

La matière coulée dans les caisses ou formes en plomb est divisée en briques rectangulaires avant d'être durcie, et quand elle a seulement la consistance du suif.

Le fer doit être séparé lorsqu'on veut avoir du sulfate d'alumine convenable pour certaines teintures dont il altérerait profondément les nuances. On y parvient ordinairement en traitant la dissolution par le ferro-cyanure jaune de potassium ou prussiate de potasse : on ne doit pas en mettre un excès. Au bout de quelque temps le pré-

Digitized by Google

cipité formé prend une belle nuance bleue, parce qu'il s'est formé du bleu de Prusse, en même temps que la potasse du prussiate combinée avec l'acide sulfurique du sulfate de fer forme de l'alun qui s'ajoute à celui qui est produit par la potasse de l'argile ou du kaolin.

Cette purification est assez coûteuse pour que les fabricants redoutent de l'employer. C'est cependant jusqu'ici le seul moyen connu d'enlever le fer au sulfate d'alumine. Le bleu de Prusse qui se produit dans cette purification est ordinairement d'une assez vilaine nuance et se place difficilement ; on le recueille sur des toiles sur lesquelles on le lave ; il y a plus d'avantage à le transformer de nouveau en prussiate de potasse, et l'oxyde de fer qui provient de la décomposition donne, par une calcination convenable, du rouge d'Angleterre de très-belle qualité.

Dans cette fabrication l'industriel devrait : 1° connaître exactement la composition de l'argile ou du kaolin dont il se sert pour y proportionner la quantité d'acide qu'il doit employer pour saturer toute l'alumine qui s'y trouve, et ajouter la quantité de prussiate qui est nécessaire pour précipiter exactement tout le fer ; 2° chauffer le mélange d'argile et d'acide à une température beaucoup plus élevée que la température usitée, et, ainsi que nous l'avons indiqué dans notre brevet, jusqu'à ce que les vapeurs d'acides deviennent sensibles : en ajoutant une petite proportion d'acide nitrique, on fait en outre passer complétement le fer à l'état de sesquioxyde, et sa séparation s'opère plus facilement et d'une manière plus absolue : il faut avant tout, comme nous l'avons dit, que la calcination de l'argile ne soit pas faite à une température trop élevée. La concentration à 45° laisse encore environ 45 pour 100 d'eau dans le sulfate d'alumine : aussi, lorsqu'on veut l'obtenir plus sec, doit-on concentrer jusqu'à environ 48 ou 50°.

Le sulfate d'alumine anhydre est composé de :

Alumine.	15,98
Acide sulfurique. . . .	84,02
	100,00

Le sulfate cristallisé, dont la formule est Al^2O^3, 3 SO^3, 18 HO, est composé de :

Alumine	8,22
Acide sulfurique	43,25
Eau.	48,53
	100,00

Digitized by Google

ALUNS.

On donne le nom d'aluns à des sels qui sont tous formés par des combinaisons d'un sulfate de monoxyde quelconque et d'un sulfate de sesquioxyde, qui peut ne pas être de l'alumine, mais qui, constitué comme cette base, peut lui être substitué : tous contiennent 24 équivalents d'eau de cristallisation; et leur formule générale est $RO, SO^3 + R^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$. L'alun ammoniacal, si l'on considère l'ammoniaque comme base, en contiendrait 25 équivalents; mais, comme il est plus rationnel de considérer NH^3, HO comme de l'oxyde d'ammoniaque, NH^4O, on peut et doit même n'en compter que 24, comme dans les autres aluns.

SULFATE D'ALUMINE ET DE POTASSE, $KO, SO^3 + Al^2\,O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO = 474,6$ ou 5971, 96.

On trouve dans la nature plusieurs combinaisons de ces deux sulfates; celle qui se rencontre le plus souvent est un sous-sulfate, qui contient un excès d'alumine, et que les minéralogistes désignent par le nom d'*alunite*. On la trouve souvent en masses terreuses, un peu compactes, quelquefois cristalline; elle paraît dériver d'un rhomboèdre, elle raye le carbonate en chaux, elle décrépite au feu, et répand une odeur sensible d'acide sulfureux, lorsqu'on la chauffe au chalumeau; cette odeur provient de la décomposition d'une partie de l'acide sulfurique. On trouve cette espèce minérale principalement à la Tolfa, près de Rome; on en rencontre aussi en Hongrie; enfin dans la vallée du mont Dore on en a trouvé de grandes quantités; elle est accompagnée de soufre natif qui y est disséminé irrégulièrement et cristallisé : elle est grise; celle de la Tolfa est presque blanche. Une analyse de M. Cordier lui donne la composition suivante :

Potasse.	10,021
Alumine	39,654
Eau.	14,830
Acide sulfurique . . .	35,495
	100,000

Cette composition montre que cette roche est formée par des

Digitized by Google

sulfates de potasse, d'alumine et de l'hydrate d'alumine, dans les proportions suivantes, d'après M. Cordier :

Sulfate de potasse	18,53
Sulfate d'alumine.	38,50
Hydrate d'alumine	42,97
	100,00

c'est-à-dire de 57 d'alun et 43 d'hydrate d'alumine pour 100. Cette composition est celle de l'alunite de la Tolfa, dépouillée de tous les corps étrangers; mais, en général, on y trouve à l'état de mélange des proportions de silice assez considérables. Voici les quantités d'alunite réelle qui se trouvent dans les variétés de diverses localités pour 100 :

Tolfa.	Hongrie.	Mont Dore.
24 à 56	62	28,4

Celle du mont Dore contient en outre 1,5 pour 100 d'oxyde de fer.

C'est cette pierre qui sert à la fabrication de l'alun, qui est connu sous le nom d'alun de Rome, et dont nous parlerons plus loin.

Une autre variété contient les deux sulfates à l'état neutre, mais en proportions qui varient beaucoup ; quelquefois on la trouve en cristaux réguliers dérivant de l'octaèdre, mais plus souvent en efflorescences fibreuses blanches et que l'on nomme *alun de plume.* Les plus beaux échantillons de cette substance viennent de la grotte de Milo.

L'alun cristallise avec beaucoup de facilité ; il est généralement sous forme d'octaèdres réguliers, souvent d'un grand volume, quelquefois en cubes. Cette dernière forme se présente surtout quand la dissolution contient un peu plus de potasse que l'alun ordinaire; ce que l'on obtient en ajoutant de la potasse en dissolution par portions successives jusqu'à ce que le précipité qui se forme et se dissout, cesse enfin de se redissoudre : cet alun est un peu moins transparent. La dissolution aqueuse de cet alun basique se trouble par l'ébullition, qui détermine le dépôt d'une certaine quantité d'alumine ; c'est pourquoi ce sel est employé de préférence pour le mordançage qui est destiné à fixer certaines teintures moins faciles à faire adhérer aux étoffes. Les cristaux octaédriques sont souvent modifiés par des troncatures sur les angles solides, elles correspondent aux faces du cube ; c'est pourquoi l'on donne à ces cristaux le nom de *cubo-octaèdres.* Ce sel a une saveur qui d'abord est douce, presque sucrée, mais ensuite fortement astringente : il est beaucoup

Digitized by Google

plus soluble à chaux qu'à froid. D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau en dissolvent :

3,29. . . .	à	0°
9,52. . . .	à	+ 10°
22,01. . . .	à	+ 30°
30,92 . . .	à	+ 50°
90,67. . . .	à	+ 70°
357,48. . . .	à	+ 100°

Les cristaux contiennent 24 équivalents ou 45,5 pour 100 d'eau de cristallisation; ils s'effleurissent à la surface dans l'air sec; lorsqu'on les chauffe ils fondent dans leur eau de cristallisation à environ + 90°, en maintenant la température à + 100° jusqu'à ce que le poids ne varie plus; il retient encore 14 équivalents d'eau, qui ne peuvent être chassés qu'en élevant la température. Cependant à + 200° il en retient encore un demi-équivalent. Pendant l'évaporation de l'eau, le sel se boursoufle considérablement et forme une sorte de champignon qui s'élève progressivement en dehors du creuset (*fig.* 244) à une assez grande hauteur; c'est une masse poreuse, blanche, friable, qui est nommée alun calciné. Dans cet état il se dissout difficilement dans l'eau, mais cependant il s'y dissout complétement et sans résidu. Si on chauffe à une forte chaleur rouge pendant assez de temps, le sel se décompose alors, en perdant le reste de son eau; le sulfate d'alumine perd son acide qui se dégage en se décomposant en partie; et lorsqu'on traite le résidu de la calcination par l'eau, on ne dissout que le sulfate de potasse qui n'a pas été décomposé : il reste de l'alumine anhydre.

(Fig. 244.)

Lorsqu'on chauffe l'alun seulement au point de le fondre dans son eau de cristallisation, il se prend en masse par le refroidissement : on le vendait ainsi jadis dans le commerce, sous le nom d'*alun de roche*.

L'alun de potasse se compose de :

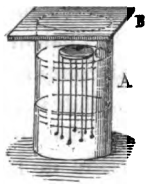
Sulfate de potasse.	18,37
Sulfate d'alumine .	36,11
Eau	45,52
	100,00

Digitized by Google

ou	Potasse.	9,94		Potasse.	9,94
	Acide sulfurique .	8,43	ou	Alumine	10,82
ou	Alumine.	10,82		Acide sulfurique.	33,72
	Acide sulfurique.	25,29		Eau.	45,52
	Eau.	45,52			100,00
		100,00			

ALUN DE SOUDE, $Na\,O,SO^3 + Al^2\,O^3,\ 3\,SO^3 + 24\,HO = 458,4$, ou 5729,16.

Cet alun présente les mêmes caractères que l'alun de potasse. Il est constitué de même et prend les mêmes formes; cependant, pour l'obtenir cristallisé, il faut avoir recours à un procédé particulier. Ce sel est beaucoup plus soluble que l'alun ordinaire, et par la concentration, au moyen des procédés ordinaires, on ne peut obtenir de cristaux réguliers. Lorsqu'on veut le faire cristalliser, on en fait une dissolution très-concentrée que l'on introduit dans un vase cylindrique A, qui peut être fermé hermétiquement par un obturateur B; on graisse un peu le bord supérieur du vase qui a été usé sur une plaque de fonte: la dissolution ne doit en occuper que la moitié; on pose dessus une rondelle de liége C (*fig.* 245), des bords de laquelle pendent des fils très-fins, maintenus dans la direction verticale par des grains de plomb : on verse ensuite doucement de l'alcool sur cette rondelle, d'où il se répand doucement à la surface de la dissolution saline sans se mêler avec elle : on applique immédiatement l'obturateur ; on pose même un poids dessus pour fermer plus hermétiquement : l'alcool absorbe peu à peu une partie de l'eau avec laquelle il se combine, et, concentrant ainsi la dissolution saline, fait déposer sur les parties des fils qui y sont plongés des cristaux octaédriques d'alun de soude. Sans cette difficulté qu'il présente pour cristalliser, on pourrait le faire servir aux mêmes usages que l'alun de potasse, il est composé de :



(Fig. 245.)

Sulfate de soude.	15,48
Sulfate d'alumine.	37,39
Eau.	47,13
	100,00

Digitized by Google

ALUN AMMONIACAL, $NH^4O, SO^3 + Al^3 O^3, 3 SO^3 + 24 HO = 453,4$ ou 5666,96.

On trouve quelquefois cet alun dans la nature, dans les terrains houillers : on l'a trouvé ainsi à Tschermig en Bohême, dans une houille d'apparence ligneuse ; il n'est qu'accidentel, et toujours en très-petite quantité. Il a les mêmes propriétés que l'alun de potasse, et sert aux mêmes usages ; sa forme est exactement la même ; on le reconnaît, comme tous les sels à base d'ammoniaque, en le mettant en poudre et le chauffant soit avec de la chaux, soit avec de la potasse ; on en dégage de l'ammoniaque : quand on le chauffe au rouge, tout le sulfate d'ammoniaque se dégage en même temps que l'acide sulfurique du sulfate d'alumine, et cette base reste seule.

Lorsque le sulfate de potasse ou le chlorure de potassium sont d'un prix élevé, on se sert de sulfate d'ammoniaque pour faire l'alun ; quand, au contraire, le sulfate d'ammoniaque est cher, et celui de potasse bon marché, c'est de l'alun de potasse que l'on fait de préférence : quel que soit l'alun dont on fasse usage dans les arts, c'est seulement le sulfate d'alumine de ces sels qui est utilisé, les sulfates de potasse et d'ammoniaque sont perdus ; c'est pourquoi il faut espérer que l'on renoncera bientôt à l'emploi des aluns pour les remplacer par le sulfate d'alumine fabriqué convenablement. Les sulfates de potasse et d'ammoniaque seront employés plus utilement ; le premier à faire de la potasse, le second à enrichir des engrais. Il est composé de :

Sulfate d'ammoniaque.	14,55	Oxyde d'ammonium.	5,73	Ammoniaque.	3,75
				Eau	1,98
		Acide sulfurique. . .	8,82		
Sulfate d'alumine. . . .	37,80	Alumine	11,44		
		Acide sulfurique . .	26,46		
Eau.	47,65		47,65		
	100,00		100,00		

FABRICATION DES ALUNS.

On prépare les aluns avec le sulfate d'alumine provenant du grillage des schistes pyriteux, en y ajoutant soit du sulfate de potasse, soit du sulfate d'ammoniaque. Le sulfate de potasse que l'on emploie provient du raffinage des sels de varech, des potasses de com-

Digitized by Google

merce, ou le sulfate de potasse et de magnésie qui résulte de l'évaporation des eaux mères des marais salants, d'après le procédé de M. Balard. On ne prend pas en général le sulfate d'alumine qui a été purifié, mais la dissolution de sulfate d'alumine marquant 45°, et qui est saturée de sulfate de fer et de l'alun produit par la potasse contenue dans le schiste, si c'est de l'alun de potasse; si c'est de l'alun ammoniacal, on prend le sulfate d'ammoniaque obtenu par la distillation des urines putréfiées ammoniacales dont on a fait rendre le gaz dans de l'acide sulfurique ou dans une dissolution de sulfate de fer, ou enfin du sulfate d'ammoniaque obtenu pendant l'épuration du gaz d'éclairage par la houille. Pour opérer on traite le sulfate de potasse par 10 fois son poids de la dissolution de sulfate d'alumine, et le sulfate d'ammoniaque par 12 fois son poids de cette dissolution qui est employée bouillante : on brasse fortement le mélange pour faciliter la dissolution et la combinaison, pour vérifier la richesse du sulfate d'alumine, et voir, par la quantité d'alun que l'on obtient après le refroidissement, quelle est la proportion des sulfates de potasse et d'ammoniaque que l'on doit employer dans l'opération en grand.

Cet essai est nécessaire, parce que la dissolution de sulfate d'alumine à 45°, que l'on nomme *eau de brevetage*, n'a jamais la même composition.

Dans l'opération en grand, lorsque le mélange est opéré, qu'on voit que la cristallisation commence, on la trouble en agitant la liqueur avec des râbles, afin d'obtenir l'alun en très-petits cristaux que l'on nomme *alun en farine*. Ces cristaux, qui sont en grains très-fins ne contenant que très-peu d'eau d'interposition, sont plus faciles à purifier par des lavages à l'eau froide : on entraîne par ce moyen l'eau mère qui les baigne encore après qu'on a décanté. On se sert, pour laver ces cristaux, de caisses filtrantes. Cet alun est souvent coloré en vert par le sulfate du fer.

L'alun ainsi lavé doit être dissous de nouveau pour l'obtenir en grandes masses de cristaux solides, telles que le réclame le commerce; pour cela on dissout l'alun en farine dans l'eau bouillante : la dissolution doit marquer 50° à l'aréomètre de Baumé : on fait écouler cette dissolution chaude dans des tonneaux que l'on monte et démonte à volonté; les douves, parfaitement ajustées, sont maintenues par des cercles de fer; on laisse refroidir lentement; l'alun se dépose en cristaux sur les parois : il faut 10 jours environ pour la cristallisation complète. On enlève alors l'eau mère, soit au

Digitized by Google

moyen d'un siphon, soit en perçant la masse cristalline; on enlève les cercles de fer; on écarte les douves de la masse de sel qui a pris la forme du cristallisoir : on lave la surface de ces cristaux avec de l'eau froide, et l'on divise cette masse en gros fragments en la brisant ou même en la sciant.

Cet alun est assez pur pour servir à un grand nombre d'opérations de teinture; mais il y a quelques nuances délicates qui perdraient de leur éclat et leur vivacité ou dont la teinte serait changée par l'oxyde de fer qui s'y trouve; on est forcé de le purifier pour de nouvelles cristallisations. Pour ces purifications on concentre peu les dissolutions; elles ne doivent marquer que 30° à l'aréomètre; les cristaux pulvérisés ne doivent pas être colorés en bleu par le prussiate de potasse. Les eaux mères doivent être évaporées pour cristalliser de nouveau.

Pour obtenir l'alun au moyen de l'alunite, on chauffe ce minéra- dans des fours analogues aux fours à chaux; mais on ne doit chauffer qu'au rouge naissant; si l'on élevait davantage la température, le sulfate d'alumine serait décomposé. Par cette calcination on décompose l'hydrate d'alumine; et la roche, qui, avant la calcination, était insoluble dans l'eau, s'y dissout après en partie. On remplace avantageusement les fours cylindriques par des fours à réverbère, dont on règle plus facilement le feu; cette substance pourrait être traitée comme la pierre à plâtre, qui, comme elle, n'a besoin que d'être déshydratée.

Lorsque l'alunite est calcinée, on l'étend en couches de 1 à 1 ½ décimètre sur une aire parfaitement battue et imperméable, autour de laquelle on a creusé un canal communiquant à un petit bassin dans lequel se réunissent les eaux chargées d'alun qui s'écoulent de la couche d'alunite que l'on arrose de temps en temps; cette eau fait déliter la pierre en la pénètrant de plus en plus. On puise la dissolution dans le récipient pour le concentrer dans des chaudières de plomb ou de cuivre. On obtient, au commencement, de l'alun octaédrique, puis de l'alun cubo-octaédrique, et enfin de l'alun cubique, lorsque la dissolution est refroidie : à + 40°, ce dernier est produit par l'action de l'alumine divisée qui se trouve en suspension dans la dissolution et qui a été entraînée dans les rigoles; cette alumine finit par se combiner en partie avec l'alun, et produit l'alun basique, qui se dépose lorsque la liqueur est presque froide.

L'alun obtenu de l'alunite de la Tolfa était connu dans le com-

Digitized by Google

merce sous le nom d'*alun de Rome ;* il avait une couleur rosée : les arêtes des cristaux étaient usées par le frottement pendant le voyage; on le préferait à tous les autres; il passait pour beaucoup préférable; cet alun devait sa couleur rosée à une petite proportion de fer. Lorsqu'on parvint à en fabriquer de même qualité en France, l'industrie ne voulut pas plus l'accepter qu'il n'avait admis le sel ammoniac blanc que l'on avait obtenu à Javelle : la routine et l'ignorance de la plupart des fabricants de cette époque leur firent repousser un alun de même composition que celui de Rome, parce qu'il était incolore, ce qu'il devait à une plus grande pureté et parce que les cristaux étaient brillants et à arêtes vives; ce même alun, qui avait été déclaré par eux de mauvaise qualité, par prévention, fut trouvé parfait quand un industriel l'eut fait rouler dans un tonneau dans lequel il avait introduit un peu d'oxyde de fer qui, mêlé avec la poussière d'alun produite par l'usure des arêtes pendant le mouvement de rotation du tonneau, avait légèrement coloré la surface des cristaux; et cependant cet alun était alors seulement saupoudré de fer qu'il ne contenait pas avant. Ces préventions absurdes de quelques industriels et ouvriers pour des produits souvent meilleurs que ceux qu'ils ont l'habitude d'employer, existent cependant encore toujours; il faut commencer par les altérer pour leur donner l'apparence ordinaire, c'est le seul moyen de les faire accepter, et à des prix plus élevés; ce qui est probablement une des causes qui les font préférer.

L'alun cubique peut donc être obtenu à volonté, soit en y ajoutant un peu de carbonate de potasse qui met de l'alumine en liberté, elle se dissout ensuite dans l'alun et se combine avec lui pour le produire; mais il est nécessaire de chauffer modérément : il ne faut pas aller au-delà de $+40^{\circ}$, ainsi que l'a observé Darcet; car, même à cette température, l'alumine ajoutée se dépose et la dissolution ne contient plus que de l'alun octaédrique. L'alumine se dissout de nouveau par le refroidissement et l'évaporation spontanée reproduit de l'alun cubique. C'est la propriété que possède l'alun cubique d'abandonner de l'alumine par sa chaleur, qui le fait préférer dans certains cas, parce que l'alunage se fait plus facilement et plus énergiquement que quand on se sert de l'alun ordinaire.

Le sulfate d'alumine et l'alun sont quelquefois employés en médecine et pour la conservation des corps par le procédé de Gannal. Pour cette application, Gannal prescrit pour la conservation des oiseaux, etc. :

Digitized by Google

Sulfate d'alumine.	1 kilogramme;
Noix vomique râpée.	100 grammes;
Eau.	3 litres.

On fait bouillir en réduisant à 1 ½ litre; on passe sur une toile; on presse puis on filtre : cette liqueur sert pour faire les injections; pour les oiseaux elle se fait par le larynx, pour les mammifères par la carotide.

Pour préserver les poils et principalement le plumage des oiseaux, il traite 100 grammes de noix vomique par ½ litre d'alcool; et, si le plumage est blanc, au lieu de cette quantité de noix vomique, il prend 4 grammes de strychnine.

L'alun est employé quelquefois à l'intérieur, en pilules, en potions, pour les hémorragies passives, à la dose de quelques décigrammes; en gargarisme pour les angines; pour les flux hermorroïdaux très-violents : on l'emploie aussi en poudre et calciné, pour les angines, comme astringent, à l'extérieur, pour les plaies baveuses, les ulcères, le muguet :

Pilules d'Helvétius.

Alun.	2
Sang-dragon.	1
Miel rosat, en quantité suffisante pour en faire des pilules.	

Gargarisme.

Roses rouges.	8
Eau bouillante.	250
Miel rosat.	32
Alun.	1

Pour corriger la fétidité de l'haleine.

Alun.	8
Eau.	125

Miel aluné pour le muguet.

Alun en poudre.	4
Miel.	20

Digitized by Google

SULFATE D'ALUMINE ET DE MAGNÉSIE, $MgOSO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO = 448$ ou 5599, 96.

Ce sulfate double se rencontre dans la nature; quelquefois il a une teinte rosée due à ce qu'une partie plus ou moins considérable de la magnésie est remplacée par du protoxyde de manganèse; on le nomme *alun fibreux*. Lorsqu'on mêle des dissolutions de sulfate de magnésie et de sulfate d'alumine, et qu'après avoir ajouté un peu d'acide sulfurique, on laisse la liqueur s'évaporer spontanément, le sel cristallise le long des parois en montant, par la capillarité, au-dessus du liquide, et y forme des masses mamelonnées; dans cet état ce sel est représenté par la formule $3MgO, SO^3 + Al^3O^3, 3SO^3 + 36HO$, que l'on peut décomposer ainsi, $MgO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO + 2(MgO, SO^3, 6HO)$, il est probable que c'est de cette manière que le sel est constitué.

HYPOSULFATE D'ALUMINE, $Al^2O^3, + 3\ S^2O^5$,

Ce sel, bien soluble, n'a pas été obtenu cristallisé : quand on chauffe sa dissolution pour la concentrer, le sel se décompose; il se dégage de l'acide sulfureux, il reste du sulfate d'alumine : on l'obtient par double décomposition en traitant une dissolution de sulfate d'alumine par une d'hyposulfate de baryte : on sépare par la filtration le sulfate de baryte insoluble qui en résulte.

SOUS-SULFITE D'ALUMINE, Al^2O^3, SO^2.

Lorsqu'on traite un sel d'alumine par la dissolution d'un sulfite alcalin, on obtient un précipité blanc, doux au toucher, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout quand on y fait passer un courant de gaz sulfureux : si l'on évapore cette dissolution dans le vide sec, elle ne cristallise pas, mais se prend en masse gommeuse; en évaporant la dissolution par l'ébullition, il se dégage de l'acide sulfureux, et il se dépose une poudre blanche, qui est le sous-sulfite d'alumine, représenté par la formule $Al^2O^3, SO^2, 4HO$. Lorsqu'on chauffe ensuite cette poudre à la chaleur rouge, l'acide sulfureux se dégage entièrement, il reste de l'alumine pure : c'est cette pro-

Digitized by Google

priété qui a été utilisée par M. Berthier pour précipiter l'alumine de manière à pouvoir la laver facilement.

SELÉNIATE D'ALUMINE, $Al^2O^3,3SeO^3$ = 114,7 ou 1432,56.

Le séléniate d'alumine a sensiblement les mêmes propriétés que le sulfate; il se combine de même avec les séléniates alcalins, et forme des sortes d'aluns séléniques qui ont la même forme que les aluns ordinaires, et contiennent le même nombre d'équivalents d'eau.

SÉLÉNITE D'ALUMINE, $Al^2O^3,3\,SeO^2$. = 106,7 ou. 1332,96.

Le sélénite neutre d'alumine est insoluble; on l'obtient par double décomposition en traitant la dissolution d'un sel d'alumine par le sélénite d'ammoniaque; il se précipite en poudre blanche hydratée; quand on le chauffe, l'eau se dégage; et, si l'on élève sa température au rouge, l'acide sélénieux se dégage aussi. Ce sel est soluble dans un excès d'acide sélénieux, et forme un bisélénite incristallisable qui, par l'évaporation, se prend en une masse gommeuse, transparente comme du verre.

CARBONATE D'ALUMINE.

On a vu que l'alumine n'absorbait pas l'acide carbonique de l'air, et que, quand on traite un sel d'alumine par un carbonate alcalin, c'est de l'alumine hydratée qui se précipite, tandis que l'acide carbonique se dégage. Cependant, comme l'alumine ainsi précipitée retient toujours un peu d'alcali qui est carbonaté, on remarque quand on la traite par un acide, une légère effervescence due au dégagement de cet acide : on ne connaît donc pas ce sel. Cependant l'alumine hydratée se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique : cette dissolution, quand elle est exposée à l'air pur, perd son acide carbonique, et l'alumine se dépose.

BORATE D'ALUMINE.

L'alumine forme avec l'acide borique un sel très-soluble quand il y a un léger excès d'acide, mais insoluble quand il est neutre, ou au moins peu soluble : on le prépare directement en traitant l'alu-

Digitized by Google

mine en gelée par un léger excès d'acide borique : on ne l'a pas obtenu cristallisé; il est déliquescent; à la chaleur rouge, il fond en un verre transparent sans se décomposer.

SILICATES D'ALUMINE.

On trouve dans la nature un grand nombre de silicates d'alumine, les uns simples, les autres multiples; les uns anhydres, les autres hydratés. Toutes les argiles sont des silicates d'alumine, contenant souvent quelques autres corps, qui ne sont pas essentiels à leur constitution, mais seulement accidentels : ainsi l'on y trouve de la silice en sable, des carbonates de chaux, de magnésie, des oxydes de fer, de manganèse, souvent des grains de pyrite de fer, etc. Tous ces diverses corps n'appartiennent pas réellement aux argiles; car tantôt on y trouve l'un ou l'autre de l'un d'eux et quelquefois aucun, si ce n'est de la silice libre qui s'y trouve plus généralement. Enfin quelques argiles contiennent souvent aussi de l'alumine hydratée indépendante du silicate, et quelquefois la silice est hydratée aussi.

De tous les silicates d'alumine, les argiles sont les plus importants par l'emploi qu'on en fait pour toutes les espèces de poteries et pour le foulon à dégraisser les laines et les draps, pour le terrage des sucres, etc.

Ces silicates n'ont pas la même composition; ils sont tous plus ou moins basiques; on n'en connaît pas qui aient une composition analogue aux autres sels neutres et qui soient représentés par la formule Al^2O^3, $3SiO^3$. Ceux qui contiennent le plus d'acide silicique ont pour formule Al^2O^3, $2SiO^3$, puis Al^2O^3, SiO^3, enfin ce sont ordinairement des mélanges très-variables de ces deux silicates.

Les argiles ont en général la propriété de faire pâte avec l'eau; elles s'y délayent facilement; et, si la quantité d'eau est assez considérable, on peut les tenir ainsi en suspension assez de temps pour les séparer par décantation des corps étrangers qui s'y trouvent souvent mêlés : ce moyen est employé pour les purifier et obtenir ainsi des produits de meilleure qualité. Si on laisse déposer ensuite l'argile, et que l'on en décante l'eau devenue claire, elle forme une pâte ferme, onctueuse, ayant plus ou moins de ténacité et pouvant souvent avoir la propriété de s'allonger quand on la pétrit, quand cette propriété est intense, on peut tourner des vases, modeler des bustes, des statues, etc. Ce sont ces glaires que l'on nomme *plastiques* et *figulines*. Les argiles plastiques font une pâte plus longue que les argiles figulines : par une dessiccation lente et progressive, elles

Digitized by Google

acquièrent de la solidité, un peu de dureté, en diminuant de volume, ce que l'on nomme *retrait*. Le retrait est d'autant plus considérable que la température est plus élevée : c'est sur cette propriété que Wedgwood s'est fondé pour construire son pyromètre, instrument qui sert à mesurer les hautes températures, non pas d'une manière absolue, mais seulement comparative. Si l'on vient à chauffer les argiles graduellement, et que l'on porte enfin la température au rouge, elles peuvent devenir assez dures pour faire feu au briquet. La plupart des argiles chauffées au rouge naissant sont plus facilement attaquables par les acides. Cette propriété est utilisée, comme on l'a vu plus haut, pour la fabrication du sulfate d'alumine.

Toutes les argiles ne peuvent pas supporter une température très-élevée sans se ramollir et sans fondre. Aussi faut-il connaître les qualités de celles que l'on veut mettre en œuvre pour les choisir d'après la température à laquelle on doit les exposer : celles qui résistent à l'action du feu sont nommées argiles *réfractaires* ; celles qui n'y résistent pas doivent presque toujours leur fusibilité à la présence de la chaux ou de l'oxyde de fer. Quand les argiles ont été calcinées, elles ne peuvent plus se délayer dans l'eau ; et, quand on les mêle avec de l'argile brue, elles se comportent alors comme du sable siliceux.

Nous avons dit plus haut que les argiles fusibles devaient cette propriété fâcheuse à la présence de la chaux ou de l'oxyde de fer qu'elles contiennent quelquefois en quantité sensible ; cependant on trouve des argiles qui, donnant les mêmes résultats à l'analyse, offrent cependant des différences très-grandes dans la manière dont elles se comportent au feu. C'est ce qui s'est présenté à la cristallerie du Val-Saint-Lambert, près Liége, où l'on se sert d'une argile excellente, qui vient d'Allemagne, pour faire les pots. On trouva à Andennes une couche d'argile qui présentait exactement la même composition ; et l'on en conclut que les pots fabriqués avec cette argile résisteraient aussi bien que les pots fabriqués avec l'argile d'Allemagne ; mais à l'essai ils ne purent résister à l'action du feu. Nous citions ce fait à Brongniart au moment où il travaillait à son bel ouvrage sur les arts céramiques : il nous dit alors que des argiles factices faites à Sèvres dans les mêmes proportions de silice et d'alumine que les argiles les plus réfractaires n'avaient pu résister à l'action de la chaleur des fours à porcelaine. Il y a donc autre chose que la composition apparente des argiles qui influe sur leurs propriétés réfractaires ; comme nous l'avons dit, les argiles

Digitized by Google

contiennent quelquefois de l'alumine hydratée ; peut-être quelques-unes renferment-elles aussi de la silice hydratée. Ces deux substances non combinées peuvent alors changer d'une manière notable les propriétés des argiles par rapport à l'action du feu ; des recherches sur ce sujet seraient d'un grand intérêt pour les industries qui doivent employer des matériaux pouvant résister aux plus fortes chaleurs, comme les creusets de verrerie, les casettes pour la cuisson des objets en porcelaine, les creusets à fondre l'acier, les briques destinées à la chemise intérieure des fourneaux de métallurgie, etc.

Les argiles proviennent souvent de la décomposition de roches ; on voit quelquefois des micaschistes, décomposés par les influences atmosphériques, donner naissance à de véritables argiles ; nous en avons trouvé de semblables exemples dans les tranchées faites dans les terrains du département de la Mayenne. Tous les schistes en général peuvent éprouver un décomposition semblable ; les kaolins, qui peuvent être considérés comme de véritables argiles, proviennent de la décomposition des feldspaths qui entrent dans la composition des pegmatites, roches composées de feldspath et de quatz : celui-ci est souvent disséminé en grains fins ; il rend cette sorte d'argile friable, maigre, et l'empêche de faire facilement pâte avec l'eau, quand on ne l'a pas séparé par des lavages : c'est cette variété d'argile qui sert à la fabrication des porcelaines. Les kaolins sont en général blancs, tandis que les argiles sont le plus souvent colorées en gris, en jaune, en brun, selon la nature des corps étrangers qu'elles renferment.

Quelquefois les argiles contiennent des quantités considérables de carbonate de chaux : ce sont alors des *marnes*, et, selon la proportion plus ou moins grande de ce composé, on les nomme *marnes calcaires* ou *marnes argileuses*. Quelquefois elles renferment en outre d'assez fortes proportions de sable ; on les nomme alors *marnes sableuses :* elles sont employées pour l'agriculture. Elles ont la propriété de se déliter spontanément à l'air, c'est-à-dire de s'y réduire en poudre grossière, ce qui permet de les disperser uniformément à la surface des terres pour lesquelles elles servent d'amendement.

Les argiles jaunes doivent leur couleur à du sesquioxyde de fer hydraté ; et, quand il s'y trouve en quantité notable, elles constituent ainsi ce que l'on nomme des *ocres ;* elles en contiennent quelquefois jusqu'à 25 pour 100. On les emploie comme couleurs ; en les chauffant à une température de 300° au plus, l'oxyde de fer hydraté perd son eau et devient rouge ; on produit ainsi les ocres de cette couleur.

Digitized by Google

On peut classer les argiles en plusieurs catégories, d'après le rapport qui existe entre la silice et l'alumine. Les tableaux suivants feront voir que leur infusibilité ne dépend pas de ce rapport; car dans chacune on trouvera les argiles très-réfractaires, et d'autres, au contraire, qui ne peuvent résister au feu; et cependant quelquefois celles qui sont moins réfactaires contiennent moins de chaux ou moins d'oxyde de fer que d'autres qui résistent bien au feu : on est forcé d'en conclure que, dans ces circonstances, la fusibilité ou les propriétés réfractaires dépendent de l'état particulier dans lequel se trouvent ou la silice ou l'alumine. L'eau que contiennent toutes les argiles est de deux ordres : l'eau hygrométrique, que l'on peut éliminer par la chaleur de + 100°; l'autre, combinée, ne peut être chassée qu'au moyen de la chaleur rouge.

1° Argiles dans lesquelles le rapport entre la silice et l'alumine est d'environ 3 à 1 :

LOCALITÉS.	Silice.	Alumine.	Magnésie.	Chaux.	Ox. de fer.	Eau.
Antragues, Belgique	71,0	19,0	»	»	»	9,0
Bornholm	72,5	19,5	0,5	1,0	0,18	6,19
Boulogne	69,42	18,0	3,27	0,95	2,0	8,52
Cologne (terre de pipe)	66,7	24,0	1,2	1,2	»	6,6
Etrepigny	70,0	18,5	traces.	0,5	0,75	11,41
Gattweith	65,6	20,75	traces.	2,0	1,65	11
Helsingborg : l'argile avait été calcinée avant l'analyse	74,0	20,0	0,5	4,0	0,5	
Hayanges	66,11	19,80	»	6,3	»	7,5
Longport	54,5	16,5	»	4,0	3,27	12
Strasbourg	66,7	18,2	0,6	1,6	»	12
Stourbridge	63,7	20,7	»	4,0	»	10,3

L'argile de Stourbridge, qui contient 4 % d'oxyde de fer, passe pour une des plus réfractaires; elle sert à faire des creusets pour fondre l'acier et d'excellents pots de verrerie; celle d'Hayanges, qui contient 6 % d'oxyde de fer, donne des briques très-réfractaires.

2° Argiles dans lesquelles le rapport entre la silice et l'alumine est à peu près de 2 ½ à 1 :

LOCALITÉS.	Silice.	Alumine.	Magnésie.	Chaux.	Ox. de fer.	Eau.
Arcueil	62,14	22	traces.	1,68	3,09	11,01
Dourdan	60,60	26,39	»	0,84	2,50	9,20
Forges les eaux	65,0	24,0	»	»	traces.	11
Hæganas, en Suède	56,8	21,8	0,4	»	3,6	17,4
Le Montet, près du Creusos	61,7	24,7	»	»	2,2	10,0
Montereau	64,4	24,6	»	»	traces.	10,0
Nevers (l'argile était calcinée)	67,5	25,0	»	2,5	2,0	
Vanves	54,0	25,0	»	»	6,0	14,0
	51,84	26,1	0,23	2,25	4,91	14,58

Digitized by Google

L'argile de Forges sert à faire de très-bons pots de verrerie : elle ne contient aucun corps étranger ; celle d'Hæganas, qui contient de la magnésie et de l'oxyde de fer, donne des briques très-réfractaires ; celle d'Arcueil, qui ne contient pas beaucoup plus d'oxyde de fer, ne résiste pas au feu.

L'argile de Montereau, que l'on nomme dans le pays *argile de la Colonne*, parce que la carrière se trouve auprès d'une colonne commémorative placée au milieu de la route, forme trois couches distinctes par leurs couleurs et leurs propriétés. Celle dont l'analyse est citée est blanche et réfractaire ; elle sert à fabriquer des faïences fines ; on en fait aussi des briques réfractaires en y mêlant comme ciment du sable de la forêt de Fontainebleau. Elles résistent assez pour être employées à la construction des fours à puddler, mais l'argile des deux autres couches ne résiste pas au feu aussi complétement ; elles contiennent un peu de fer.

L'argile du Montet, quoique contenant de l'oxyde de fer, est aussi très-réfractaire ; celle de Vanves ou d'Issy ne résiste pas au feu ; on ne s'en sert que pour des fourneaux. Cependant, quand elle a été exposée aux intempéries de l'hiver et qu'elle a gelé et dégelé plusieurs fois, elle éprouve certainement des modifications ; car alors elle résiste beaucoup mieux à l'action de la chaleur : elle contient souvent des quantités notables de pyrites de fer.

3° Argiles dans lesquelles la silice et l'alumine sont dans le rapport de 2 à 1 environ.

LOCALITÉS.	Silice.	Alumine.	Magnésie.	Chaux.	Ox. de fer.	Eau.
Andennes, Belgique	52,0	27,0	»	»	2,0	19
Couche nommée Lyonnais	66,60	17,80	1,20	»	4,0	11
Klingelberg	48,32	32,48	traces.	1,84	1,52	16
	51,56	30,43	»	»	»	18
Malaise	52,55	26,50	1,50	3,0	0,55	16,55
Savanas	58,76	25,10	2,51	»	2,50	12,5
Labouchade	55,4	26,4	»	»	4,20	12,0

L'argile d'Andennes, dont on donne ici l'analyse, est épuisée ; les couches que l'on exploite maintenant n'ont pas la même composition : celle-ci servait à faire des briques réfractaires et des pots de verrerie qui résistaient très-bien. Les couches exploitées maintenant ne sont pas d'aussi bonne qualité ; la couche nommée *lyonnais* sert à faire le ciment des pots, et à fabriquer des briques réfractaires. On fait avec celle de Klingelberg des pots de verrerie de qualité supérieure, en employant pour ciment la terre du Lyonnais.

Digitized by Google

4° Argiles dans lesquelles on trouve à peu près 1½ de silice et 1 d'alumine :

LOCALITÉS.	Silice.	Alumine.	Magnésie.	Chaux.	Ox. de fer.	Eau.
Abondant, près Dreux.....	50,6	35,2	»	»	0,4	13,1
Echassières, Allier.....	49,2	34,0	»	»	»	16,4
Devonshire.....	49,6	37,4	»	»	»	11,2
Hesse.....	46,5	34,9	»	»	3,0	15,2
Saint-Auban les Fous, Seine-Inférieure.....	49,2	34,0	»	»	»	16,4

Ainsi, comme on le voit, il y a identité parfaite de décomposition entre les argiles d'Echassières, dans le département de l'Allier, et de Saint-Aubain, département de la Seine-Inférieure.

Toutes les argiles de cette dernière série sont des plus réfractaires ; celle d'Abondant sert à faire les casettes pour cuire la porcelaine ; M. le duc de Luynes en a fait fabriquer des creusets dans lesquels il fondait de l'acier damassé qui peut rivaliser avec les plus beaux *tabans* et *kerassans*. Celle de Devonshire passe, en Angleterre, pour une des plus réfractaires que l'on connaisse ; quant à celle de Hesse, tout le monde connaît, au moins de réputation, les excellents creusets qu'elle sert à fabriquer. En dehors de toutes les substances indiquées comme constituant les argiles, on y trouve toujours des traces plus ou moins considérables de potasse, qui intervient certainement pour en enrichir les végétaux et que l'on retrouve dans leurs cendres.

KAOLINS.

LOCALITÉS.	Silice.	Alumine.	Chaux et magnésie.	Ox. de fer.	Potasse ou soude.	Eau.
Chabrol, Puy-de-Dôme.....	32,93	29,88	1,56	24,87	»	10,73
Cornwal.....	39,55	38,05	1,45	8,70	»	12,50
			Chaux.		Potasse.	
Id. Calcinée.....	54,52	43,46	0,34	»	1,68	
					Potasse.	
Devonshire (Plymton).....	44,26	36,81	»	4,30	1,55	12,74
Les Pieux (Cherbourg).....	42,31	34,51	»	9,67	1,56	12,09
					Potasse.	
Louhossoa, Basses-Pyrénées.	43,12	33,00	»	»	0,50	23,00
					Potasse.	
Morl près Hall (calcinée)....	71,42	26,07	0,26	»	0,45	
			Magnésie.			
Passau (Bavière).....	45,34	35,18	2,72	3,48	»	17,24
			Magnésie.			
Saint-Yrieix, près Limoges (Haute-Vienne).....	36,52	33,35	2,40	16,00	»	12,00
	48,0	37,0	»	»	2,5	13,1
	42,07	34,65	»	9,76	»	12,17

Digitized by Google

On voit par ce tableau, dont nous aurions pu multiplier les exemples, combien la composition des kaolins varie, même dans une même localité. Ces différences tiennent à diverses causes : 1° parce qu'ils proviennent de la décomposition de roches feldspathiques, qui sont des silicates d'alumine et de potasse ou de soude, dans lesquels il arrive souvent que ces alcalis sont remplacés par de la chaux ou de la magnésie ; 2° parce que ces roches sont plus ou moins décomposées, et que, la décomposition n'étant pas achevée, une partie du feldspath y échappe : ce feldspath fait trouver la potasse ou l'alcali qui entre dans sa composition ; 3° enfin, parce que ces roches contiennent du quartz uniformément disséminé, qu'il est très-difficile de séparer entièrement par lévigation. C'est pourquoi, selon la manière dont cette opération mécanique a été faite sur un même kaolin, on peut y trouver plus ou moins de silice. Quelques-uns contiennent des quantités énormes de fer, d'autres n'en contiennent pas du tout ; ainsi un kaolin de Marcus (Ariége) en contient 42 pour 100, une autre de Prinzdorf en contient 50,99 pour 100. Cependant, lorsque les kaolins sont parfaitement purifiés, l'on pourrait les représenter, d'après les travaux de M. Malagutti, par la formule $Al^2O^3,SiO^3 + 2HO$.

MARNES.

LOCALITÉS.	Silice.	Alumine.	Chaux.	Magnésie.	Ox. de fer.	Eau.
Belleville (calcinée).....	46,03	17,28	27,64	»	5,7	
Bonnefonds.....	40,00	13,21	34,12	0,15	2,04	9,00
Chambray.....	49,72	29,35	16,21	0,50	3,09	2,21
Billom (Puy-de-Dôme).....	39,0	18,0	40,0	»	1,0	2,0
Savonne (calcinée).....	53,0	35,0	3,0	»	7,0	
Virossay (calcinée).....	37,0	11,0	55,0	»	6,5	

OCRES.

LOCALITÉS.	Argiles.	Oxides de fer.	Eau.
Pourain (Yonne).....	80,0	12,0	7,6
Saint-Amand (Nièvre).....	74,4	26,6	9,0
Saint-George sur la Prée (Cher)....	69,5	23,5	7,0

On trouve aussi dans la nature d'autres silicates d'alumine sensiblement purs, qui constituent des variétés minéralogiques bien caractérisées : ils sont ou hydratés ou anhydres ; dans ce dernier cas, le silicate est ordinairement basique. Ainsi le *dysthène*, ou *cyanite*, qui est presque absolument infusible, et qui, par cette raison, servait à faire les extrémités des pinces employées pour les essais au

Digitized by Google

chalumeau avant que l'on employât le platine, est représenté par la formule $3Al^2O^3$, $2SiO^3$. Il est composé de :

Silice.	31,6	36
Alumine.	67,8	64
		100
Chaux.	0,2	
Potasse.	0,2	
	99,8	

Le dysthène bleu contient de l'oxyde de fer, auquel il doit probablement sa couleur. Il est composé de :

Silice.	38,5	39,0
Alumine.	56,5	53,0
Oxyde de fer.	2,75	3,5
Chaux.	0,50	»
Perte.	0,75	2,5
	199,00	92,0

La *silimanite* doit être représentée par la formule Al^2O^3,SiO^3. Elle contient :

Silice.	42,666
Alumine.	54,111
Oxyde de fer.	1,999
	98,776

Feldspaths. Ils sont tous représentés par la formule générale $(MO, SiO^3) + (Al^2O^3, 3\,SiO^3)$.

Le feldsphath ordinaire ou *orthose*, qui est le plus abondant et le plus fréquent, contient de la potasse ; sa formule est $KO, SiO^3 + Al^2O^3, 3\,SiO^3$. C'est celui-ci qui, sous le nom de *pétunzé*, sert à faire la couverte des porcelaines; il est très-dur; il raye le verre, et fond au rouge blanc en émail blanc; il sert à faire des boutons de deux espèces, *agates* et *strass*. Pour le premier, on lave le feldspath pulvérisé, avec de l'acide chlorhydrique étendu d'un peu d'eau pour dissoudre l'oxyde de fer, puis on ajoute du phosphate de chaux ; pour boutons nommés *strass*, on ajoute au feldspath purifié et en poudre du lait de chaux en quantité convenable pour faire une pâte assez liante pour être moulée ; lorsque les moules ont pris assez de consistance, on les presse et les place sur une plaque de terre qui sert pour les cuire; on peut les colorer à volonté avec divers oxydes.

Digitized by Google

L'*albite*, qui contient de la soude, a pour formule $NaO,SiO^3 + Al^2O^3$, $3\ SiO^3$.

Dans le *triphane* et le *pétalite* on trouve de la lithine; leur formule est $LiO,SiO^3 + Al^2O^3$, $3\ SiO^3$.

Enfin la *pierre du Labrador* ou *labradorite*, si remarquable par ses beaux reflets chatoyants, contient de la chaux, ainsi que l'anorthite : la formule est $CaO,\ SiO^3 + Al^2O^3$, $3\ SiO^3$.

Toutes ces bases peuvent même se trouver réunies dans un même feldspath, comme on a vu que, dans les carbonates de chaux, une partie de la chaux pouvait être remplacée par une proportion correspondante de magnésie qui est isomorphe avec elle, et sans que pour cela il y ait de changement dans la forme fondamentale, mais seulement dans la valeur des angles correspondants. Dans le feldspath la même transformation se présente, surtout dans l'orthose, une partie de la potasse pouvant être remplacée par des quantités équivalentes de soude, lithine ou chaux, etc. : les analyses suivantes le démontrent :

Silice.	64,2	62,83	67,61
Alumine.	18,4	17,02	19,65
Potasse.	16,95	13,0	6,90
Soude.	»	»	1,55
Chaux.	»	3,0	»
Magnésie.	»	»	»
Oxyde de fer. . . .	»	1	1,13
	99,55	95,85	96,84

On trouve quelquefois, dans quelques exploitations de kaolin, des cristaux bien caractérisés de feldspath pur, plus ou moins complétement transformés en kaolin; MM. Brongniart et Malagutti sont parvenus, à Sèvres, à transformer, par l'électricité, des cristaux de feldspath en kaolin parfait.

On voit, par la comparaison des analyses des feldspaths et des kaolins, que le silicate double a éprouvé, par les influences atmosphériques, une décomposition qui a séparé les deux silicates, et que l'action de l'eau a fini par entraîner la base alcaline, au moins en grande partie; et, quand on en trouve une certaine quantité, cela tient à ce que le kaolin est encore mélangé avec du feldspath non décomposé.

Digitized by Google

USAGE DES ARGILES.

On a vu déjà que l'on employait les argiles à la fabrication du sulfate d'alumine, et que les argiles calcinées à un certain point servaient de pouzzolanes artificielles. Selon M. Vicat, l'argile de Souliac, dans le département du Lot, produirait une pouzzolane plus énergique que toutes les autres pouzzolanes naturelles ou artificielles; elle est mélangée de sable, et contient une assez forte proportion d'oxyde de fer. Elle est composée, d'après M. Berthier, de :

Silice	41,0
Alumine	28,6
Oxyde de fer	12,3
Eau et bitume	16,9
	98,8

Il est probable que la perte, qui s'élève à 1,2 pour 100, représente la potasse qui doit s'y trouver, car, ainsi que nous l'avons dit, toutes les argiles en contiennent, et M. Mitscherlich prétend que quelques-unes en renferment 4 pour 100.

Lorsqu'elle est chauffée seulement assez pour servir comme pouzzolane, elle doit donc contenir :

Silice	48,29
Alumine	33,69
Oxyde de fer	13,61
Potasse	1,41
Eau	3,00
	100,00

Les argiles smectiques, ou terres à foulon, sont employées pour dégraisser les laines et les draps; elles contiennent souvent de la magnésie. Celle qui est considérée comme la meilleure, en Angleterre, contient beaucoup de carbonate de chaux. M. Berthier lui assigne la composition suivante :

Silice	32,8
Alumine	10,4
Oxyde de fer	5,2
Carbonate de chaux	38,4
Carbonate de magnésie	2,2
Eau	19,6
	108,6

Digitized by Google

Ces argiles contiennent, aussi bien que les autres, du sable et des cailloux qui y sont mêlés : avant de s'en servir, il faut les séparer par lévigation. Ces argiles, séchées et réduites en poudre, sont placées sur les draps que l'on passe au cylindre : l'argile absorbe toute l'huile par sa capillarité. Cette puissance adhésive de ces argiles pour les corps gras les fait employer pour enlever les taches de graisse sur les étoffes. On les vend en morceaux de la forme des pains de savons de toilette, sous le nom de pierres à détacher. Pour s'en servir, on en râpe sur la tache, qui ne doit pas être ancienne, jusqu'à ce qu'il y en ait une épaisseur de 1 à 2 millimètres ; on place sous l'étoffe un papier buvard, plié en plusieurs doubles et sur lequel on met aussi une couche de poudre d'argile; on recouvre le drap d'un autre papier buvard, et l'on passe dessus un fer légèrement chauffé, puis on presse fortement : on produit d'ailleurs le même effet avec du plâtre passé au tamis de soie.

Les argiles peuvent absorber une grande quantité d'huile, avec laquelle elles forment une pâte solide qui est employée dans les laboratoires sous le nom de *lut gras*. Après avoir parlé des arts qui emploient les argiles, nous donnerons la description de tous les luts qui sont employés dans les laboratoires et dans les arts.

POTERIES.

On comprend sous le nom de *poteries* tous les objets fabriqués avec des argiles et que l'on soumet à l'action du feu, qui leur donne de la solidité. Cet art, qui est maintenant arrivé à un haut degré de perfection, est nommé *art céramique*. Nous donnerons autant de détails que peut le comporter ce traité ; mais on peut trouver dans le bel ouvrage publié par Brongniart, ancien directeur de la manufacture de Sèvres, sur les arts céramiques, ouvrage auquel nous aurons recours, et l'histoire complète de cette branche si importante d'industrie, et les renseignements les plus minutieux et les plus utiles.

Par ce nom général de *poteries* on ne désigne pas seulement les vases qui servent dans l'économie domestique, et dans les arts ceux qui ne sont que d'ornement, mais aussi les creusets, les briques, les tuiles, etc. ; ainsi, depuis les produits les plus grossièrement fabriqués, jusqu'aux porcelaines les plus précieuses.

La base principale de toute poterie est une argile quelconque : nous avons détaillé les propriétés générales qu'elles présentent. On a vu que lorsqu'elles étaient sèches elles happaient à la langue :

Digitized by Google

cet effet est quelquefois si prononcé qu'il faut un certain effort pour en détacher les morceaux. Cette propriété, qui n'appartient pas seulement aux argiles, dépend de leur porosité, par suite de laquelle elles sont comme formées d'une multitude de tubes capillaires absorbant presque instantanément l'eau qui humecte la langue. Lorsqu'on dessèche autant que possible une argile, et qu'on la chauffe ensuite au rouge, elle conserve cette porosité, se laisse pénétrer et traverser par l'eau, et ne pourrait dans cet état servir à contenir des liquides. On obvie à cet inconvénient en appliquant à la surface des vases des vernis vitreux dont la composition varie beaucoup, et auxquels on a donné le nom de *couvertes*. Pour la porcelaine et les faïences fines, ces vernis doivent avoir une grande dureté. Pour les poteries communes, au contraire, ils sont tendres et fondent à une basse température; ce qui est une condition nécessaire du bas prix auquel on est forcé de les vendre. Les matières employées à la confection de ces vernis sont le feldspath, la chaux, l'acide borique, le sulfate de baryte, les oxydes de plomb, de manganèse, d'étain, de cuivre, le sulfure de plomb, le sel marin.

Les matières qui servent pour les porcelaines et les faïences fines doivent être choisies et purifiées avec le plus grand soin, et ne doivent pas se colorer par la cuisson : celles dont on se sert pour les poteries communes sont beaucoup moins purifiées et se colorent par l'action du feu.

Les argiles dont on se sert pour les creusets et les briques réfractaires doivent être choisies et purifiées; il n'est pas nécessaire qu'elles ne se colorent pas un peu en cuisant, il faut seulement qu'elles résistent bien au feu.

Pour la fabrication des briques ordinaires et des tuiles, on emploie les argiles telles qu'on les tire des carrières, sans leur faire subir aucune purification.

Dans aucun cas on ne se sert des argiles seules; elles seraient, il est vrai, plus plastiques, et se travailleraient plus facilement, mais, par la dessiccation, les produits se fendilleraient, et prendraient tant de retrait par la cuisson que les vases se déprimeraient. Pour obvier à cet inconvénient, on ajoute à la pâte argileuse des substances qui n'éprouvent pas de changement de volumes par la chaleur, rendent les pâtes moins grasses; on les nomme *ciments* ou matières *dégraissantes*. Cette addition, en rendant la pâte plus maigre, lui ôte de la plasticité; elle est plus difficile à travailler et rend plus nécessaire l'emploi d'un vernis; car elle serait plus poreuse

Digitized by Google

et plus perméable aux liquides que si l'on employait la matière argileuse seule; ces matières sont très-variables : ce sont le sable, le quartz ou le silex, la craie, le sulfate de chaux, le sulfate de baryte, le feldspath, les os calcinés, et, pour les briques et fourneaux de laboratoire, le mâchefer, enfin le coke en poudre; pour les creusets, on emploie souvent de préférence des argiles calcinées et réduites en poudre plus ou moins grossière. Ces ciments doivent être, en effet, d'un grain plus ou moins fin, selon la qualité de poterie que l'on fabrique; pour les porcelaines et faïences fines, le ciment est en poudre presque impalpable; pour les briques réfractaires il est plus grossier; pour les creusets on fait varier sa grosseur selon leur destination.

La proportion du ciment que l'on ajoute varie tout autant que la grosseur de son grain; elle est déterminée par la destination de l'objet fabriqué : nous aurons soin d'indiquer tous ces détails nécessaires à une bonne fabrication.

MÉLANGE DES MATIÈRES POUR LA COMPOSITION DES PATES.

Pour opérer les mélanges, on commence par délayer la matière argileuse, purifiée ou non avec une quantité d'eau suffisante pour qu'après y avoir ajouté le ciment, la masse ait une consistance assez molle pour être pétrie comme la pâte de farine; ce pétrissage se fait le plus souvent avec les pieds nus; la pâte est étendue sur une aire rendue imperméable par un battage convenable ou sur un sol garni de planches ou de dalles : cette opération se nomme *marchage*; l'ouvrier se met au centre, et marche en appuyant fortement en décrivant une spirale jusqu'à ce qu'il soit arrivé au bord, sans laisser de place non pétrie; cette opération est souvent renouvelée. Quelquefois la pâte est placée dans des sortes de cuves; on recommence cette opération jusqu'à ce que la pâte, étant brisée, ne laisse plus apercevoir de bulles d'air. On remplace maintenant le pétrissage par les pieds par des moyens mécaniques qui étaient principalement usités en Angleterre, et qui le sont maintenant dans presque toutes les usines : on procède ainsi aussi bien et plus rapidement.

Cette opération suffit pour les poteries communes, les briques, tuiles, etc., mais non pour les poteries fines et la porcelaine; pour cette dernière, après le marchage, on procède à un battage; la pâte est mise en boules et battue fortement avec des pilons de bois; puis on la coupe en cubes que l'on bat séparément; alors on les

Digitized by Google

réunit en masse que l'on soumet au pourrissage; pour cela on l'abandonne à elle-même, sur des dalles, dans un local maintenu humide, comme une cave, il faut que la pâte soit recouverte d'une toile mouillée pour que les poussières et d'autres substances organiques, poussées par le courant d'air, ne puissent s'y déposer, car un cheveu suffit pour faire manquer une pièce. Pendant cette opération la pâte se colore souvent en bleu, puis se décolore à plusieurs reprises. On a remarqué que les pâtes acquièrent des qualités supérieures quand on les abandonne ainsi pendant plusieurs années. En Chine, où la fabrication de la porcelaine a pris naissance, ainsi qu'au Japon, on laisse pourrir la pâte même pendant cent ans pour la fabrication des plus belles qualités : à Sèvres on la laisse pendant trois ans. Il paraît cependant que cette opération n'est pas d'une absolue nécessité; car on a obtenu de bons résultats avec des pâtes qui n'avaient pas été soumises à cette opération.

Il y a cependant certainement une réaction qui se produit par la décomposition des matières organiques qui s'y trouvent toujours, et peut être des traces de sulfates; car on sent toujours, pendant cette opération, un dégagement sensible d'acide sulfhydrique.

BRIQUES.

Pour la fabrication des briques ordinaires qui servent à la construction des bâtiments et des fourneaux, on ne se sert pas des mêmes matériaux. Pour les bâtiments on emploie des argiles communes, qui contiennent toujours de la chaux, de l'oxyde de fer, et ne pourraient résister à une forte chaleur sans fondre; mais elles doivent cependant pouvoir supporter un degré de cuisson assez fort pour que l'eau ne puisse plus les désagréger et qu'elles n'en puissent même pas absorber une quantité considérable; elles doivent, en outre pouvoir résister à une forte pression sans s'écraser. La terre franche, qui est une sorte de terre végétale d'une couleur jaune, et qui se rencontre dans presque tous les terrains d'alluvion, est employée en grande quantité pour cette fabrication. Ainsi, en Belgique, par exemple, dans toutes les vallées, quand on veut construire une maison, les briques qui sont employées pour cela sont faites avec la terre que l'on enlève pour faire les caves et les fondations.

Pour les briques réfractaires qui servent à la construction des fourneaux, on choisit les argiles qui résistent le mieux au feu; et pour ciment on se sert du sable siliceux le plus pur; sa non-colora-

Digitized by Google

tion n'est pas une preuve de sa qualité ; dans la forêt de Fontainebleau on trouve du sable d'une grande blancheur, et qui est employé dans les cristalleries ; mais il n'est pas partout de même qualité. Ainsi, à la forge de Saint-Maur, près Paris, les briques qui servent à faire les fours à pudler sont fabriquées avec de l'argile de Montereau et ce sable ; quand ce dernier est de bonne qualité, les briques résistent bien, mais il arrive quelquefois qu'elles ne résistent pas du tout : cela tient à ce que toutes les sablières ne donnent pas les mêmes sables ; il y en a dans lesquels on trouve une quantité assez considérable de carbonate de chaux qui ne nuit pas pour le cristal, mais ajoute un élément de fusibilité au mélange des briques : il est donc nécessaire dans ce cas, non-seulement de reconnaître la qualité de l'argile, mais aussi celle du sable qui sert de ciment. Les briques réfractaires ne doivent pas être sensiblement colorées après la cuisson ; leur coloration annoncerait la présence de l'oxyde de fer qui, aux températures élevées des fourneaux dont on se sert par la métallurgie, donnerait une plus ou moins grande fusibilité aux briques.

On fabrique quelquefois une espèce de briques qui doivent avoir une qualité particulière, celle de se laisser facilement pénétrer par les liquides ; on les nomme *briques absorbantes ;* on en obtient de cette espèce en employant pour ciment au moins 2 $\frac{1}{2}$ parties de charbon de bois en poudre fine pour 1 d'argile : le mélange doit être aussi intime que possible. La cuisson doit être faite lentement, pour que l'argile puisse perdre son eau avant que le charbon soit en combustion sous le corps de la brique. Par ce procédé nous en avons obtenu d'une qualité excellente et d'une extrême légèreté ; bien que l'on pût facilement les traverser avec une aiguille, elles avaient de la solidité. Il est évident qu'en faisant varier les proportions de charbon, elles sont plus ou moins absorbantes ; nous en avons ainsi obtenu qui laissaient parfaitement filtrer l'eau, et qui auraient pu servir pour des fontaines filtrantes.

Les briques sont façonnées soit à la main, soit à la mécanique ; pour les faire à la main on se sert d'un moule en bois dont la mesure intérieure est de 22 centimètres de long sur 11 de large et 5 $\frac{1}{2}$ de haut (*fig.* 266 à 246 bis), plan et élévation ; ce moule est un cadre en bois, d'une épaisseur de 4 décimètres, terminé par deux poignées A et B : l'ouvrier le place sur une table que l'on

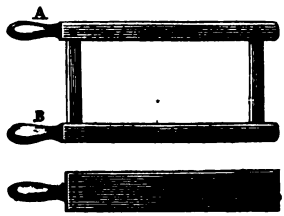


Fig. 246 bis.

Digitized by Google

Fig.247.

saupoudre de terre sèche pulvérisée pour que la pâte ne s'y attache pas; il la pose au milieu du cadre, la comprime à la main et l'égalise avec un battoir (*fig.* 247) qui sert en même temps à comprimer la pâte et à repousser du moule la portion surabondante : un bon ouvrier peut fabriquer plus de 600 briques par ce moyen. Les briques sortent facilement du moule par une secousse : un enfant les porte sous un hangar, et les pose de champ sur le côté le plus long, en laissant entre deux un vide de 4 centimètres environ. Sur le premier rang on en met un second en échiquier, et ainsi de suite, comme on le voit (*fig.* 248). Par cette disposition, l'air pouvant circuler librement, la dessiccation s'opère convenablement; à défaut de hangar, les briques sont recouvertes de paille, pour empêcher l'action du soleil. Une dessiccation trop rapide ferait fendiller les briques.

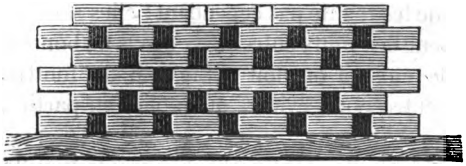


Fig. 248.

Les tuiles se moulent de la même façon, ainsi que les carreaux : comme on ne peut les poser de champ, on les met à plat sur le sol; on les recouvre et les laisse sécher ainsi. Ces objets ayant une épaisseur qui n'est que le quart de celle des briques, la dessication s'opère plus vite. Pour les tuiles, l'enfant, en les posant, relève avec le doigt une encoche au milieu d'un des côtés les moins longs, pour qu'elles puissent s'accrocher aux lattes des toitures.

On varie la forme des tuiles, et celle aussi des briques que l'on fabrique, quelquefois avec des feuillures, et dans quelques endroits godées : dans les départements du nord de la France, les tuiles sont presque toujours ainsi faites.

Lorsque la dessication est achevée, ce qui demande plus ou moins de temps selon l'état de l'atmosphère, on procède à la cuisson. Dans les pays chauds et secs, on se contente de laisser les briques exposées au soleil: elles acquièrent ainsi une dureté assez grande pour résister dans ces climats; mais elles ne peuvent servir qu'à des constructions peu élevées, dans lesquelles elles n'ont pas à subir une pression très-forte, à laquelle elles ne pourraient résister, et de plus elles ne doivent pas être exposées à l'action de l'eau, qui finirait par les pénétrer complétement et les ramollir.

Digitized by Google

Le procédé de cuisson le plus économique consiste à les cuire en meules qui ont la forme d'une pyramide tronquée à base carrée ; on entremêle les briques avec de la houille menue ; à la base on ménage des canaux dans lesquels on allume, pour mettre en feu, des fagots de brindilles, qui suffisent pour faire prendre feu à la houille : la combustion gagne de proche en proche, et la cuisson s'achève sans que l'on ait à s'en occuper.

La température est toujours plus élevée au centre de la meule et les cendres de la houille, en contact avec les briques, en fait fritter une assez grande quantité qui se soudent ensemble et que l'on est forcé de briser. On ne les rejette pas cependant ; elles servent en les plaçant dans l'épaisseur des murs entre deux rangs de bonnes briques. Dans ce mode de cuisson on doit avoir soin de mettre moins de houille dans le centre pour éviter, au moins en partie, cet inconvénient.

Ce procédé ne peut être employé que dans les pays où la houille est abondante. Le plus ordinairement la cuisson s'opère dans des fours carrés à l'extérieur, mais cylindriques à l'intérieur, parce que la chaleur y est plus uniformément répartie ; on y dispose les briques comme dans les fours à chaux intermittents, avec ou sans foyers, si l'on chauffe au bois, mais ayant toujours un foyer quand on chauffe avec de la houille ou de la tourbe.

Quand on ne doit cuire qu'une faible quantité de briques, on construit un four temporaire avec les briques que l'on veut cuire, excepté l'aire sur laquelle on l'élève, qui doit être faite avec des briques cuites.

Quelle que soit la disposition du four, les briques doivent être toutes placées de sorte qu'elles forment du bas en haut des canaux par lesquels la flamme, la fumée, et l'air chaud peuvent monter. Lorsqu'on cuit en même temps des briques et des tuiles, ces dernières sont placées à la partie supérieure, parce qu'ayant moins d'épaisseur, elles se laissent plus facilement pénétrer par la chaleur et n'ont pas besoin d'être aussi près du foyer.

La température doit être réglée d'après la qualité de la brique : celles qui sont réfractaires doivent être cuites à une température très-élevée ; on se sert souvent pour elles du four à cuire le grès. Les briques les plus communes ne peuvent être chauffées fortement, car elles sont composées avec des argiles qui fondraient, et les briques seraient au moins frittées et déformées. On ne doit faire arriver la température du four qu'au rouge-brun clair ; cela suffit pour qu'elles puissent résister à l'action de l'eau.

Digitized by Google

Dans quelques contrées on met un vernis sur les briques. Quand nous parlerons des poteries communes, nous indiquerons la composition de ce vernis.

POTERIES.

La fabrication des poteries est une des industries les plus anciennement connues; on l'a trouvée établie dans quelques îles de la mer du Sud. La plus grande partie du travail des pâtes se fait au tour. Cet instrument est composé de deux plateaux, A et B (*fig.* 249), circulaires, fixés par leur centre à un axe vertical maintenu au-dessous du plateau inférieur par une crémaillère, C, et entre les deux plateaux, près et au-dessous du plateau supérieur, par une gorge placée dans la table dans laquelle il peut tourner facilement sans cependant pouvoir éprouver de mouvement d'oscillation. L'ouvrier place au centre du plateau supérieur un morceau de pâte qu'il y applique fortement, puis, faisant tourner le système au moyen d'un des pieds posant sur le plateau inférieur, quand le mouvement est établi, il presse avec la main, dans l'intérieur de la masse, le pouce pressant en dehors, et donne ainsi graduellement à la pâte la forme qu'il veut. Ce procédé sert de même pour les faïences et les porcelaines; il ne peut servir que pour les objets qui ont une forme ronde; les autres se font par le moyen du moulage, que nous décrirons en parlant de la porcelaine, et, au même article, nous parlerons de l'application des vernis.

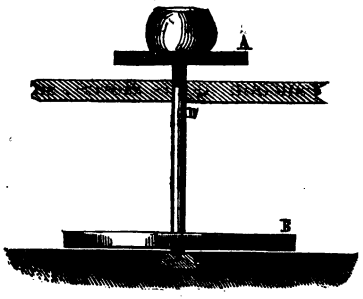


Fig. 249.

FAÏENCES.

Les faïences se font toujours avec des argiles de belle qualité, ne se colorant pas au four et pouvant supporter une haute température. Ces argiles doivent être purifiées parfaitement. Pour ciment on emploie des silex que l'on réduit en poudre impalpable : on y parvient facilement en chauffant ces cailloux jusqu'au rouge, ensuite on les jette dans l'eau froide. Le changement brusque de température dissocie les molécules, et la pulvérisation s'opère facilement : elle se fait sous des

Digitized by Google

meules tournantes qui les réduisent en farine, ce qui est nécessaire pour avoir une pâte fine; quelquefois on y ajoute un peu de craie.

Ces faïences ne vont pas au feu comme les poteries plus communes, ni la porcelaine; mais elles sont légères et généralement bien façonnées. Leur vernis est ordinairement trop tendre et se laisse entammer par les couteaux, ce qui leur fait contracter une mauvaise odeur; cependant une de ces sortes de faïences, à laquelle on donne le nom de *porcelaine opaque*, reçoit un vernis plus dur qui ne présente pas le même inconvénient.

Pour les faïences communes on se sert d'argiles qui se colorent un peu par la cuisson; la pâte est composée généralement d'argile que l'on purifie, de marnes calcaires et argileuses et de sable très-fin.

On opère la cuisson en deux fois; la première cuisson se fait dans le haut du four où la température, beaucoup moins élevée, suffit pour les mettre en biscuit; la seconde, qui se fait dans la partie supérieure où la chaleur est plus forte, est destinée à la terminer en fondant le vernis, qui est opaque pour les faïences communes, et transparent pour les faïences fines.

ALCARRAZAS.

En Espagne et dans d'autres pays chauds, on se sert de vases, nommés *alcarrazas* ou *hydrocérames*, au moyen desquels on a toujours de l'eau très-sensiblement froide. La pâte, poreuse et non vernie, laisse suinter l'eau à travers les pores : ces vases, placés dans un courant d'air, sont refroidis par l'évaporation de l'eau qui se renouvelle continuellement à leur surface.

La pâte est faite avec une argile fine, mais toujours ferrugineuse; ce qui leur donne une belle couleur rouge clair. Pour rendre la pâte poreuse, on mêle à l'argile une grande proportion de sable très-fin; on ne les chauffe, pour les cuire, qu'à la température rouge sombre, qui est celle du dégourdi.

GRÈS.

Le genre de poterie que l'on nomme *grès* est toujours fait avec des argiles réfractaires; car on les cuit toujours à une température extrêmement élevée : ces poteries sont très-dures; le grain en est généralement très-fin, elles sont sonores; quelquefois un peu rougeâtres, mais plus souvent d'un gris clair : celui que l'on fait aux environs de Rennes est d'un gris ardoise.

Digitized by Google

Le grès n'a pas de vernis habituellement; cependant quelquefois on le recouvre d'un vernis un peu plombifère ou alcalin, au moyen du sel marin que l'on projette dans le foyer, et qui, entrant en vapeur, rencontre les poteries, et son contact avec la silice et par l'intervention de l'eau le décompose en soude qui produit le silicate formant le vernis, et en acide chlorhydrique qui se dégage.

CREUSETS.

Les creusets doivent toujours être fabriqués avec des argiles très-réfractaires, auxquelles on ajoute, comme ciment, du sable siliceux, ou la même argile calcinée, ou du graphite ou même du coke. Le choix du ciment n'est pas indifférent, et il doit varier avec la destination des creusets; s'ils doivent servir à la fusion de substances mêlées d'oxyde de plomb, on doit choisir pour ciment l'argile calcinée, parce que, si la pâte était trop siliceuse, l'oxyde de plomb forme facilement avec la silice une combinaison très-fusible et les creusets seraient bientôt percés. Cette condition n'est pas la seule, non plus que l'infusibilité; ils doivent pouvoir supporter des changements brusques de température et être dans beaucoup de cas imperméables aux liquides et aux gaz; quelques-uns, au contraire, doivent être perméables.

Pour que les creusets résistent facilement aux changements brusques de température, il faut non-seulement une assez forte proportion de ciment, mais encore que ce ciment ne soit pas d'un grain trop fin. Souvent le ciment est fait avec les débris de creusets cuits qui ont été brisés en les déchargeant. Le graphite et le coke servent aussi de ciment : on ne peut cependant se servir des creusets dont le ciment est fait avec ces dernières substances pour fondre les matières qui seraient réduites par le charbon à la chaleur rouge. Ces ciments produisent des creusets très-réfractaires : nous en avons fait fabriquer en employant le charbon des cornues à gaz, et nous y avons fondu, dans la forge de la Faculté des sciences, 350 grammes de palladium qui avait acquis presque la fluidité de l'eau. Le creuset n'avait pas subi la plus légère déformation : l'argile qu'on avait employée était celle d'Abondant; on avait pris 2 parties d'argile et 1 de charbon des cornues.

Les creusets de Hesse, qui ont une grande réputation méritée sous certains rapports, sont très-réfractaires; leur forme est triangulaire

Digitized by Google

(*fig.* 250). On en trouve encore quelques-uns dans le commerce, ils sont fabriqués avec une argile très-plastique et du sable siliceux d'un grain assez gros : ils sont très-réfractaires. Mais, comme ils sont très-siliceux, quand on y fond de l'oxyde de plomb il les perce promptement : ils supportent facilement les changements de température. Depuis longtemps on fabrique en Picardie des creusets façon de Hesse, qui sont assez bons, mais moins réfractaires.

Fig. 250.

Les creusets de Paris, qui sont fabriqués par les héritiers Beaufay sont presque aussi infusibles que ceux de Hesse ; l'on peut y fondre de la litharge, et l'y maintenir longtemps sans qu'ils soient percés : ils sont fabriqués avec de l'argile d'Andenne, qui sert elle-même de ciment ; le ciment est assez gros et les creusets résistent bien aux changements de température ; ils sont très-unis à l'intérieur, parce qu'on les enduit d'un engobage d'argile pure : leur forme est conique, un peu allongée.

Les creusets les mieux fabriqués sont ceux de M. Deyeux fils ; ils sont plus réfractaires que les précédents ; ils supportent bien les changements de température ; nous avons pu faire dans un de ces creusets 4 essais de fer sans qu'ils en aient subi d'altération ; ils sont faits au moyen d'un mélange d'argile de Forges et de quartz en farine. Aussi ne peuvent-ils pas retenir la litharge fondue autant de temps que ceux de Beaufay ; mais, pour tous les autres essais ils sont très-supérieurs à tous les autres : aussi en fabrique-t-on même pour les fonderies d'acier en Angleterre.

Ces creusets et ceux de Beaufay ont la même forme : ceux de Deyeux sont d'une épaisseur moindre et plus égale (*fig.* 251).

Fig. 251.

Les creusets de Passau sont faits avec la plombagine que l'on exploite dans ce pays, et qui est un mélange naturel d'argile et de charbon auquel M. Bertier a trouvé la composition suivante :

Silice.	41,2
Alumine.	14,7
Magnésie.	1,0
Oxyde de fer.	8,2
Charbon.	33,9
Eau et bitume.	1,0
	100,0

Digitized by Google

Ces creusets, qui sont très-réfractaires, ont l'inconvénient de se fendre. On se servait exclusivement de ces creusets, pour la fonte de l'or, à la Monnaie de Paris; ils ont l'inconvénient de se fendre. Lorsque cet accident arrive, l'ouvrier le soude au moyen d'un morceau de vitre qu'il tient au bout d'une pince, à une certaine hauteur, au-dessus du creuset pour l'échauffer peu à peu; et lorsqu'il commence à se ramollir, il le pose sur le bord du creuset au-dessus de la fente sur laquelle il s'applique et se soude.

Pour les essais d'or, on fabrique de petits creusets qui, par opposition aux autres, doivent être perméables aux liquides; ils sont faits avec de l'argile et du quartz en poudre, et cuits à une température peu élevée; ils laissent facilement passer l'eau à travers leurs pores.

FABRICATION DES CREUSETS.

On fabrique les creusets le plus ordinairement au tour à potier, mais aussi au moyen de moules en terre, en bois ou en bronze, au moyen de la compression, ou bien en moulant la pâte sur un mandrin en bois: ces moules sont doubles, l'un pour l'intérieur, l'autre pour l'extérieur; ils doivent être disposés de telle manière que leurs axes correspondent exactement. Enfin, on les fabrique aussi par le coulage, dont nous détaillerons le procédé en parlant de la porcelaine.

Lorsqu'on les a façonnés, on les laisse sécher lentement à l'abri du soleil; et, lorsque la dessication est à moitié opérée, on les comprime souvent sur un moule pour les rendre plus compactes et faire disparaître les bulles, s'il y en a; souvent on ne les cuit pas; mais ils sont alors très-fragiles, et il est difficile de les transporter sans les briser.

Pour se servir des creusets, on ne les pose pas directement sur les grilles des fourneaux, mais bien sur des supports en forme de cônes tronqués qui doivent être réfractaires : on les moule de la même manière que les briques; leurs diamètres varient, afin qu'il y en ait pour les creusets de toute dimension; leur hauteur doit être au moins de 3 centimètres, lorsque c'est pour la forge; mais, pour les fourneaux ordinaires de laboratoire, 1 ½ centimètre est suffisant. Ceux qui supportent les creusets dans lesquels on fond l'acier ont au moins 5 centimètres de haut pour que la partie inférieure du creuset se trouve dans le point où la chaleur du fourneau à vent est à son maximum.

On peut facilement faire ces supports, que l'on nomme *fromages*, dans les laboratoires, au moyen d'un mélange de 1 partie d'argile et

Digitized by Google

de 2 de sable ou de grès pilé. L'argile de Vanves, quoique très-peu réfractaire, nous en a toujours donné d'excellents, en y ajoutant 2 $\frac{1}{2}$ de sable pour 1 de cette argile : on les comprime assez fortement en les moulant; on les laisse sécher lentement, et il est facile de les cuire dans un fourneau ordinaire de laboratoire en les espaçant et en les entremêlant de charbon de bois en petits fragments : nous les cuisons ordinairement dans le poële du laboratoire pendant l'hiver.

PORCELAINE.

La porcelaine, qui ne fait que commencer à se généraliser en Europe, est si commune en Chine, d'où elle est originaire, que, bien que les poteries ordinaires s'y trouvent en grande abondance, la plus grande partie des ustensiles domestiques, même ceux qui servent d'ornement, sont en porcelaine : on en fait des tuiles, et quelquefois on en recouvre le dehors des édifices. En Chine, on la nomme *tse-ki* : le nom de porcelaine qu'on lui donne en France et dans quelques autres contrées d'Europe, a probablement été tiré du Portugal, où l'on nomme une écuelle *porcellana;* en Angleterre on la nomme *china*. Les matériaux qui servent de base à la fabrication de la porcelaine et de son vernis ont conservé parmi nous les noms chinois de *kao-lin* et de *pé-tun-tzé*, qu'on leur donne en Chine. Le kaolin est, ainsi que nous l'avons dit, le résultat de la décomposition spontanée des roches feldspathiques, le pétuntzé est un feldspath compacte non altéré. Dans la pâte de porcelaine on ajoute en Chine de l'alun qui est préalablement calciné, d'après la manière dont les auteurs le décrivent comme minéral, sous le nom de *che-kau* : il est probable que c'est plutôt de l'alunite.

La fabrication de la porcelaine en France fut commencée à Sèvres avec des éléments entièrement différents de ceux qui servent pour la véritable porcelaine. On composait une pâte artificielle au moyen de laquelle on obtenait une poterie présentant la demi-transparence de la porcelaine, sans en avoir la composition; c'est ce qui constitue ce que l'on nomme maintenant le *vieux Sèvres*, qui se vend d'autant plus cher qu'il devient plus rare. Cette porcelaine diffère essentiellement de la porcelaine tendre anglaise. Pour la fabriquer

Digitized by Google

on préparait d'abord une fritte au moyen d'un mélange de :

Nitrate de potasse.	19,2	21,7
Chlorure de sodium.	7,0	7,2
Soude d'Alicante.	3,5	3,7
Alun de Rome.	3,3	3,7
Gypses cristallisés et calcinés . .	3,5	3,7
Sable de Fontainebleau.	63,3	60,0
	99,8	100,0

On chauffait graduellement ce mélange intime pendant quarante-huit heures, au bout desquelles il était à la chaleur rose. La masse devait être en forme de scorie, très-poreuse et parfaitement blanche; cette fritte était réduite en poudre fine, et, pour préparer la pâte, on faisait divers mélanges :

1° 6 de fritte, 1 de craie, 1 de marne calcinée d'Argenteuil.

Ces trois substances étaient délayées dans de l'eau en pâte très-molle et broyée pendant au moins un mois; puis on la faisait sécher pour la pulvériser de nouveau et la bluter : on arrivait de cette manière à un mélange beaucoup plus intime. Cette farine, mise de nouveau en pâte au moyen d'une dissolution de savon noir bouillant, était alors mise en œuvre sous le nom de *pâte neuve.*

Les débris et rognures de cette pâte, provenant du travail du tour ou des moules, étaient mêlés avec moitié de pâte neuve et delayés de même avec une dissolution bouillante de savon noir que l'on nommait *chimie*, et la pâte ainsi délayée pâte *chimisée.*

Le mélange était quelquefois formé avec 75 de fritte, 17 de craie et 8 de marne calcinée d'Argenteuil. L'emploi du savon noir avait pour but de lier la pâte, qui était peu plastique, malgré l'addition de la marne; on remplaçait quelquefois le savon par un mucilage de gomme; et, malgré cela on ne pouvait qu'ébaucher les pièces au tour; on était forcé, pour les finir, de les comprimer entre des moules de plâtre, en leur laissant une grande épaisseur que l'on diminuait au tour, avec des instruments tranchants, lorsqu'elles étaient sèches. Toutes ces opérations rendaient le travail beaucoup plus difficile; et les pâtes ne pouvaient souvent assez résister au feu pour ne pas se déformer, à moins de les faire cuire dans des moules ayant la forme des pièces que l'on cuisait complétement avant d'y appliquer le vernis, qui était un véritable cristal préparé d'avance en fondant ensemble :

Digitized by Google

Sable de Fontainebleau	28,5
Silex en farine.	9,6
Potasse de commerce.	12,8
Carbonate de soude	10,6
Litharge.	38,5
	100,0

Ce cristal est très-fusible; après avoir été coulé dans l'eau pour le rendre plus friable, on le mettait poudre, puis il était mis en bouillie avec de l'eau et du vinaigre, dont on ne voit pas la nécessité, et l'on coulait le tout sur les pièces; on fondait ce vernis dans la partie supérieure du four, et l'on en plaçait ensuite une seconde couche que l'on fondait de la même façon : la beauté de cette couverte était de beaucoup supérieure à celle du vernis employé pour la véritable porcelaine.

Malgré la beauté des résultats, cette fabrication a été abandonnée à Sèvres; mais, à Tournay, on fabrique encore une porcelaine de même genre avec un autre mélange qui est formé avec de l'argile, de la craie et de la soude dont on ne connaît pas les proportions, mais que l'on peut déduire de l'analyse faite par M. Berthier, qui l'a trouvée composée de :

Silice	753	Argile	835
Alumine	82		
Soude	59	Carbonate de soude supposé pur.	100,9
Chaux	100	au craie.	179
Eau	6		

Cette porcelaine, qui est très-belle, quoique présentant une nuance un peu bleuâtre, est plus solide que la porcelaine dure, mais ne supporte pas les changements de température et est un peu lourde; c'est presque la seule qui soit en usage dans les restaurants : pour corriger la nuance, on l'entoure d'un liseré bleu. Il est probable qu'on obtiendrait une porcelaine de même qualité au moyen d'un mélange de :

Argile et sable.	800
Sel de soude.	100
Craie.	172

En proportionnant la quantité de sable au rapport existant entre

Digitized by Google

la silice et d'alumine dans l'argile dont on se servirait, le sable serait du silex réduit en farine.

Cette pâte, beaucoup plus plastique que celle de l'ancienne porcelaine tendre de Sèvres, se travaille plus facilement au tour.

Le vernis de cette porcelaine est du même genre que celui du vieux-sèvres, et s'applique de même. Dans la porcelaine tendre anglaise, il entre du kaolin, de l'argile ou du feldspath, des cendres d'os, sans faire de fritte; une autre de ces porcelaines se fait au moyen d'une fritte composée de :

Sable.	150
Cendres d'os . . .	300
Potasse.	10

Cette fritte est pulvérisée ; et l'on y ajoute 100 de kaolin pour faire la pâte. Les couvertes varient selon la nature de la pâte : pour les premiers c'est un mélange de kaolin, 30; silex, 15; minium, 6, et soude 5; ou de kaolin, 36; silex 20; flint; glass. 8; céruse, 40. Pour la dernière, le vernis se forme avec feldspath, 45, silex, 12; borax; 15; flint-glass, 20; nickel, 4; on fait une fritte à laquelle on ajoute : minium, 12.

PORCELAINE DURE OU CHINOISE.

C'est en Saxe que l'on a fait pour la première fois, en Europe, de la porcelaine semblable pour la composition à celle de la Chine; ce n'est que longtemps après qu'un médecin de Limoges, ayant examiné une terre blanche de Saint-Yrieix, et croyant y voir les caractères que l'on indiquait pour le kaolin employé en Saxe et en Chine, le fit examiner par Macker, dont l'analyse confirma ses prévisions. C'est alors qu'on fit pour la première fois l'essai du kaolin de Saint-Yrieix, qui est employé par un grand nombre de fabriques, entre autres celle de Sèvres. Il provient, comme la plupart des kaolins, de la décomposition d'une pegmatite, et est intimement mêlé de quartz, dont on le sépare en délayant le kaolin dans l'eau, et agitant pour décanter, lorsque le quartz le moins fin est déposé : on le nomme alors *terre décantée* pour le distinguer du kaolin brut; il contient encore le quart de son poids de quartz en sable fin, que l'on nomme *petit sable:* on sépare ce dernier de la même manière, par une nouvelle décantation. Ce koalin purifié est la base de la pâte pour les porcelaines de Sèvres; les autres fabriques ne font pas cette dernière séparation. Le petit sable n'est pas rejeté ; il entre dans la composition des pâtes.

Digitized by Google

A Sèvres, on fait deux sortes de pâtes, l'une pour les services, l'autre pour les sculptures : cette dernière étant destinée à des objets qui doivent avoir une épaisseur relativement plus grande, contient du feldspath non altéré, qui rend la pâte plus fusible et lui donne un peu plus de transparence : voici leurs compositions :

	Pâte de services.	Pâte pour sculpture.	Pâte de service de Paris.
Kaolin lavé.	64	62	»
Kaolin caillouteux . .	»	»	80
Craie de Bougival. . .	6	4	»
Sable d'Aumont. . . .	20	17	»
Petit sable	10	»	»
Feldspath quartzeux.	»	17	20

L'analyse de la pâte de service a donné à l'analyse :

à M. Berthier :		Une autre analyse a donné :
Silice.	59,6	58,5
Alumine	35,0	34,5
Chaux.	2,4	4,0
Potasse	1,8	3,0
Eau	0,8	
	99,6	100,0

Le feldspath quartzeux est étonné ; pour être rendu friable, on le réduit en farine ; les éléments des pâtes sont intimement mêlés et mis en pâte au moyen de l'eau : on marche cette pâte comme celles des autres poteries. On les laisse pourrir pendant longtemps, et on les marche de nouveau ; on en fait ensuite des boules que l'on renferme dans des moules en plâtre qui en absorbent l'humidité ; puis on les réduit en petites masses que l'on fait sécher à l'air pour être pulvérisées. On humecte de nouveau, on y ajoute les rognures des travaux précédents, et l'on marche de nouveau. Lorsque cette opération a été assez prolongée, on met la pâte en ballons, gros comme la tête, que l'on conserve dans des caisses couvertes, dans des caves ou des salles humides, pour que la pâte ne se sèche pas ; c'est dans cet état qu'on la prend pour le mettre en œuvre.

L'ouvrier pétrit la pâte avant de la travailler, en la comprimant fortement pour en faire une boule qu'il lance vivement sur la table de travail. Cette opération sert à chasser les bulles de gaz qui se sont formées pendant la pourriture des pâtes, par suite de la décomposition des matières organiques qui s'y trouvent.

Digitized by Google

Quoique cette pâtes oit peu plastique, elle peut cependant se travailler sur le tour à potier ; mais, après avoir dégrossi la pièce qu'il travaille, l'ouvrier se sert d'un patron et de mesures pour donner à son ouvrage la forme, les dimensions et l'épaisseur qu'il doit avoir ; souvent, pour activer l'opération, le moulage est combiné avec le tour, il ébauche d'abord la pièce à la main ; lorsque cette première opération est arrivée à un point convenable, au moyen d'un fil de cuivre ayant à ses deux bouts un petit bâton en travers pour poignées, semblable à ceux qui servent à couper le beurre, il détache la pièce du tour, qu'il a arrêté, pour la laisser dessécher un peu, afin qu'elle offre plus de résistance ; il la retourne alors sur un moule en plâtre, placé sur le tour, et qui a la forme que la pièce doit avoir à l'intérieur ; il comprime fortement la pièce sur le moule pour qu'elle en prenne exactement la forme ; puis, mettant le tour en mouvement, il fait descendre graduellement un couteau en acier, qui a la forme du profil que doit avoir à cette pièce ; il lui donne ainsi une forme d'un grande régularité et l'épaisseur convenable, qui doit être calculée d'après le retrait que la pâte peut prendre par la cuisson.

Les pièces qui ne sont pas rondes sont toutes faites pour le moulage.

Cette opération se fait dans des moules absorbants, ayant la forme de la pièce que l'on veut faire : ils sont généralement en plâtre et moulés eux-mêmes sur un modèle en plâtre ou en terre. Cependant, quand le même moule doit être souvent reproduit, le modèle doit être fait de préférence en laiton. Les moules sont souvent composés d'un grand nombre de pièces, comme pour le moulage des statues en plâtre.

Les pièces faites avec des moules composés présentent des lignes saillantes ou *coutures*, qu'il faut enlever avec soin : les pièces rondes, comme les anses, etc., ont des moules composés de deux pièces dans lesquelles on moule séparément les deux parties que l'on approche et comprime, en réunissant les deux parties du moule, pendant que la pâte encore humide et molle peut se souder solidement.

Les parties qui doivent être collées après coup, comme les anses, les becs de théière, etc., demandent une autre précaution : l'ouvrier fait des hachures en croix sur les places où l'on doit poser les objets, et, au moyen d'un pinceau, il y applique une pâte délayée en bouillie, que l'on nomme *barbotine*, et y applique immédiatement la partie à souder, qui ne tarde pas à être attachée assez

Digitized by Google

solidement. Ces pièces ne doivent pas être posées perpendiculairement, mais légèrement inclinées, dans le sens de la direction du tour, sans quoi, après la cuisson, elles seraient inclinées, parce que, la pression étant plus forte dans le sens de cette direction, le retrait y est moins prononcé : il est évident que cette inclinaison doit varier selon le diamètre de la pièce principale et la longueur de celle que l'on soude : il faut que l'ouvrier ait une grande habitude de cette opération pour la faire avec la précision convenable.

Quelques objets sont préparés au moyen d'un moulage particulier que l'on nomme *coulage :* il est employé pour les tubes, les cornues, les anses creuses, etc. Les moules sont en deux parties qui peuvent se juxtaposer exactement; ils sont en plâtre aussi poreux que possible : pour y mouler les objets, on recouvre toutes les parties intérieures du moule avec de la barbotine; puis on réunit solidement les deux parties du moule, pour y couler une pâte très-délayée dont l'eau est absorbée en partie par les moules sur lesquels la pâte se dépose. Au bout de quelques minutes, on fait écouler la pâte restée liquide : on laisse le dépôt formé à l'intérieur sécher un peu, par l'absorption au moyen du moule, et l'on coule de la nouvelle pâte sur laquelle celle qui a été déposée par la première opération agit à son tour comme absorbant. Pour les tubes, le second chargement se fait en retournant le moule et mettant en haut la partie qui était en bas pour que l'épaisseur soit la même partout. Lorsque l'on croit avoir donné assez d'épaisseur à la pièce, on laisse absorber l'eau assez longtemps, avant de démonter le moule, ce qui demande quatre heures environ; la pièce se détache alors facilement, et, avant qu'elle soit parfaitement sèche, on fait disparaître les coutures.

Les pièces tournées, moulées ou coulées, doivent être séchées avant d'être portées au four, pour subir la chaleur du dégourdi dans la partie supérieure du four, que nous décrirons plus loin, ainsi que ceux qui servent à cuire le grès et la faïence.

VERNIS.

Les vernis ou couvertes que l'on applique sur les diverses poteries doivent avoir une certaine affinité pour les pâtes sur lesquelles on les dépose, pas assez cependant pour qu'ils pénètrent dans l'intérieur ; ils doivent avoir en outre une dilatabilité semblable : autrement, pendant le refroidissement des pièces, ou même en les lavant à

Digitized by Google

l'eau chaude, cet émail se fendillerait en tous sens, et produirait des tressaillures à travers lesquelles les liquides pourraient pénétrer et donner une mauvaise odeur aux vases. Ces tressaillures ont quelquefois une régularité remarquable; les porcelaines de la Chine qui en présentent de semblables se vendent quelquefois beaucoup plus cher que celles qui n'ont pas ce défaut.

Les vernis varient donc nécessairement selon la nature des pâtes sur lesquelles on les applique, et doivent être d'autant plus fusibles que ces pâtes résistent moins au feu.

Le vernis des poteries communes est ordinairement formé par un mélange de 2 parties d'argile et 3 de litharge ou de sulfure de plomb, que l'on nomme *alquifoux*, ou même de sulfate de plomb. Ce vernis est jaunâtre, on le colore quelquefois en brun avec de l'oxyde de manganèse, en rouge avec du sous-oxyde de cuivre, etc. Ces vernis très-plombeux sont attaqués par des liquides acides et par les matières grasses que l'on y chauffe trop fortement, et ils rendent les aliments vénéneux. Pour déposer le vernis sur ces poteries, on plonge les vases, séchés souvent seulement à l'air, dans de l'eau tenant de l'argile en suspension, puis on saupoudre le dépôt encore humide, avec la litharge, etc., en poudre fine : on sèche de nouveau, puis on chauffe au point convenable pour le fondre.

Les vernis des faïences sont en général composés de sable siliceux, de soude ou de potasse et d'oxyde de plomb seul ou d'une composition d'oxyde de plomb et d'étain dont on varie les proportions. L'oxyde d'étain, rendant les vernis opaques, dissimule la coloration toujours sensible des faïences. Ces vernis sont très-sujets à se fendiller et même à s'écailler; on corrige ce défaut en ajoutant à la pâte une faible proportion d'une frite de silice et de potasse ou de soude.

Pour préparer ces vernis, on fait d'un part une frite avec un mélange de 100 de sable et 12 de sel de soude ou 15 de potasse du commerce; et de l'autre, on fait une potée d'étain avec un alliage de 100 de plomb et 14 d'étain pour les faïences ordinaires, et 25 d'étain pour les faïenses fines : on pulvérise les deux préparations, que l'on mêle en parties égales, pour les fondre ensemble : l'émail qui en résulte est mis en poudre impalpable ; pour l'employer, on le met en suspension dans l'eau, et l'on y passe lestement les pièces cuites en biscuit : l'eau qui tient l'émail en suspension est bientôt absorbée; on sèche, et l'on cuit dans la partie inférieure du four, dont la chaleur plus forte fond l'émail et le fait adhérer aux pièces.

Digitized by Google

Le grès n'a pas besoin de vernis pour être impénétrable à l'eau ; ainsi que nous l'avons dit, on y dépose quelquefois cependant, un vernis superficiel, très-mince, en projetant du sel marin dans le foyer : quelquefois aussi on y applique, au pinceau ou au moyen d'arrosoir, un vernis composé soit de laitiers de foyers, soit de scories volcaniques, comme la pierre ponce, qui sont également fusibles et qui offrent une assez grande résistance.

Le vernis de la porcelaine dure ou chinoise est fait seulement avec du feldspath orthose, compacte, pur, sans aucun mélange ; le feldspath employé pour cet usage à Sèvres est composé, d'après M. Berthier de :

Silice.	73,0
Alumine	16,2
Potasse.	8,4
Eau.	0,6
	98,2

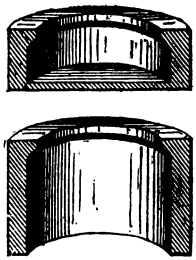
Cette substance, dont l'un des caractères est de fondre au chalumeau, est un verre demi-transparent et très-dur : elle raye le verre et résiste très-facilement à l'action des instruments d'acier ; le vernis qu'elle donne est donc dans les meilleures conditions ; car il y a en outre une très-sensible affinité pour la pâte, qui est de même nature. On étonne ce minéral pour le broyer plus facilement : il doit, ainsi que toutes les substances que l'on applique, comme vernis, par immersion, être réduit en poudre impalpable ; on le met ensuite en suspension dans de l'eau à laquelle on ajoute du vinaigre. Ce dernier, nous l'avons déjà dit, n'agit pas chimiquement, mais il tient la matière plus longtemps en suspension, comment et pourquoi ? c'est ce que l'on ne sait pas ; car, bien que ce soit du vinaigre impur et qui présente plus de viscosité que l'eau, on ne peut attribuer cet effet à cette cause ; on sait par expérience que, quand on opère une double décomposition d'où il résulte un sel insoluble et pesant, le dépôt, tant que la saturation n'est pas absolue, ne s'opère pas facilement ni nettement, ce qui a lieu, au contraire, lorsqu'on est arrivé au point où la saturation est absolue, mais non dépassée. Nous aurons plus d'une fois l'occasion de le faire remarquer ; c'est un fait positif, mais la cause on l'ignore. Ce fait se présente pour le vernis et le vinaigre.

Lorsqu'on veut déposer la matière du vernis sur la pièce dégourdie, après avoir agité la matière dans le baquet, on y passe la

Digitized by Google

pièce rapidement en la pressant, entre le bout des doigts seulement, en employant les deux mains. Le vernis n'ayant pas pu se déposer sur les parties touchées, on les garnit au moyen d'un pinceau, et l'on enlève, soit avec un instrument d'acier, soit avec un feutre, le vernis déposé sur les parties de la pièce sur lesquelles elle pose, parce que, pendant la cuisson, le vernis en fondant les souderaient aux *cazettes* ou supports qui les contiennent. Si dans quelques parties d'une pièce on s'aperçoit que le vernis ne s'est pas attaché, on en met au pinceau, de la même manière que sur les parties sur lesquels on la prenait. Quelquefois on n'enlève pas le vernis des parties qui devraient poser; dans ce cas, on place dans la cazette trois minces supports sur lesquels repose le fond de la pièce : lorsqu'on la retire du four, on détache facilement ces supports, dont la marque reste imprimée sur le fond extérieur.

On voit, d'après ce que nous venons de dire, que les pièces vernies ne peuvent être superposées directement, parce qu'elles se souderaient ensemble; il est donc nécessaire de placer chacune d'elles dans une cazette particulière, que l'on nomme souvent *gazettes* par corruption. Ces espèces d'étuis doivent être faits en argile très-réfractaire, puisqu'ils ont à supporter la chaleur du grand feu; ils doivent y résister mieux que la porcelaine. A Sèvres, les cazettes sont faites avec l'argile d'Abondant, qui est peut-être la plus réfractaire de toutes celles que l'on possède en France. On en prépare la pâte comme celles de toutes les poteries, avec de l'argile crue et un ciment, soit de sable siliceux, soit de la même argile calcinée, ce qui est préférable : la pâte est marchée et préparée avec les soins nécessaires. On façonne les pièces diverses au tour à potier ou parle moulage, suivant leur forme; mais on ne fait que les ébaucher : elles sont composées de plusieurs pièces cylindriques de hauteur variable selon les dimensions des vases que l'on doit y renfermer; celle qui pose sur le sol du four a un fond (*fig.* 252), les autres sont des manchons ouverts : à la partie supérieure, il y a un cercle plus épais; il est destiné à supporter les séparations qui sont des plaques circulaires planes pour toutes les pièces, excepté les assiettes; pour ces dernières, les supports ont la forme d'une assiette à peu près (*fig.* 253), ils s'emboitent de deux en deux, les



(Fig. 252.)

Digitized by Google

uns dans les autres, seulement de sorte qu'un, sur deux, repose sur la cazette. On élève ainsi en colonnes les charges de cazettes de manière à laisser le moins de vide possible dans le four, sans empêcher la circulation de la flamme qui pénètre par les carneaux. La cazette supérieure est recouverte d'une plaque carrée, comme celles que l'on met entre deux pour supporter les pièces.

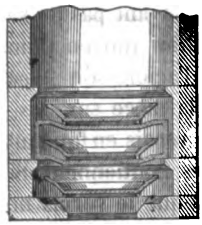


Fig. 253.

Les faïences fines, porcelaines opaques, etc., se cuisent de même dans des cazettes.

Quelquefois on imprime des gravure sur les pièces; pour cela on applique la gravure avant de mettre le vernis, et lorsqu'elles sont cuites en biscuit, quand l'impression de l'huile grasse, marquant les traits du dessin, est achevée, on enlève le papier et l'on passe la pièce dans la couverte protégeant le charbon, qui constitue l'encre, contre l'action de l'air pendant la fusion, de telle sorte que les traits paraissent tous; seulement la figure est renversée : ces traits sont ineffaçables, parce que le vernis les recouvre. C'est principalement sur la terre de pipe que ces impressions sont utilisées.

FOURS A CUIRE LE GRÈS.

Le grès doit être cuit à une haute température. Aussi, quoique formé avec des argiles d'excellente qualité, a-t-il une cassure qui présente une légère apparence de fusion.

Le four dans lequel on fait cuire le grès sert de même souvent pour les briques réfractaires, les fourneaux de laboratoire, les creusets. Il est composé d'une sole inclinée de 18° sur le plan horizontal (*fig.* 254). Au-dessus de la sole il y a une voûte qui règne sur toute

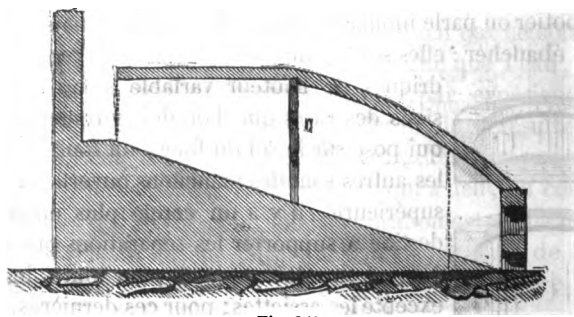


Fig. 254.

la longueur, et qui souvent est faite avec une partie des pièces que

Digitized by Google

l'on veut cuire. Il n'y a pas de foyer proprement dit, à moins que l'on ne chauffe à la houille. Dans le cas le plus ordinaire, on chauffe avec des bourrées que l'on passe par l'ouverture supérieure A de l'entrée : au-dessous se trouve une ouverture plus petite B, qui sert de cendrier et augmente le tirage ; cette partie du four remplaçant le foyer est plus étroite, sur une longueur de 55 centimètres. En dedans, le four s'élargit à partir de cette distance ; la largeur du foyer est de 82 centimètres ; dans la partie la plus large, commençant à une cloison C, qui divise la longeur à peu près en parties égales : cette largeur est de 1 mètre 52 centimètres, et se maintient jusqu'à l'extrémité vers laquelle est la cheminée qui est formée par un mur droit sur trois côtés, et sur ce côté intérieur par les poteries elles-mêmes : la longueur totale est 6 mètres. La cloison C est composée d'ouvertures ou fenêtres (*fig.* 255) : la portion du four comprise entre cette cloison et le foyer sert pour la cuisson définitive ; celle qui est comprise entre les cloisons et la cheminée sert à dégourdir, pour mettre en biscuits, et appliquer ensuite le vernis, si l'on doit en mettre. La *fig.* 256 est l'élévation des portes du foyer ; A est l'ouverture par laquelle on introduit les bourrées ; B, celle du cendrier.

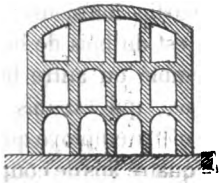


Fig. 255.

Les pièces en grès ont souvent de grandes dimensions : ainsi l'on fait des tourilles cylindriques qui ont une capacité de plusieurs hectolitres, des serpentins qui ont 2 mètres de hauteur sur $\frac{1}{2}$ mètre de diamètre ; enfin des jarres de dimensions considérables pour les besoins de l'industrie : ces pièces, toujours beaucoup plus épaisses, et par conséquent plus difficiles à cuire parfaitement, doivent être placées dans la partie du four où la température est plus élevée.

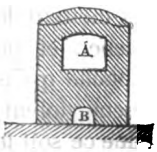


Fig. 256.

En Angleterre on cuit les grès fins, dont on fait des assiettes, etc., dans des fours qui ont beaucoup de rapport avec les fours à faïence et à porcelaine : ils sont cylindriques, et sont chauffés par des alandiers, comme les fours qui servent pour ces poteries et que nous allons décrire.

FOURS A PORCELAINE.

La figure 257 représente un des fours à porcelaine employés à la manufacture de Sèvres, moitié en coupe, moitié en élévation, de

Digitized by Google

manière à montrer les structures intérieure et extérieure (*fig.* 257). On voit qu'il y a trois étages, A, B et C; les deux premiers sont pourvus de 4 alandiers D, D, etc. et cuisent au grand feu : le plus élevé, C, n'est chauffé que par la chaleur perdue des deux autres, et sert à cuire, en biscuit seulement, les pièces qui doivent être ensuite passées au vernis. Les alandiers sont des foyers extérieurs, disposés pour chauffer à flamme plongeante; ils sont rectangulaires, et sont munis d'une grille à la partie inférieure. Le combustible est du bois de bouleau, de tremble ou autre bois blanc, très-sec, qui est mis en réserve pour n'être employé qu'après trois ou quatre ans de coupe, et posé à plat en dessus. La flamme, qui descend au lieu de monter, pénètre par douze ouvertures carrées à chaque foyer E, E, etc., pratiquées dans les faces des foyers qui appartiennent au four. Lorsqu'on commence le feu, on ferme les cendriers F, F, etc.; on charge sur la grille, qui est au-dessus, du charbon bien allumé et du bois fendu en petites bûches; par ce moyen, le tirage ne peut se faire que par le four, l'air froid ne pouvant pénétrer que par la partie supérieure des alandiers restée ouverte : lorsque le tirage est bien établi, les chauffeurs mettent le bois à la partie supérieure des alandiers bûche à bûche, et ne peuvent quitter, parce qu'à peine ont-ils placé une bûche qu'ils doivent en placer une autre, le tirage étant extrêmement violent, quoiqu'il n'y ait pas de cheminée proprement dite, et que ce soit le four lui-même qui remplisse ces fonctions, on ouvre alors les cendriers. La combustion est si complète qu'il n'y a pas de résidu de braise ni même de cendre; car elles sont extrêmement légères; et la force du tirage les entraîne à mesure qu'elles se font.

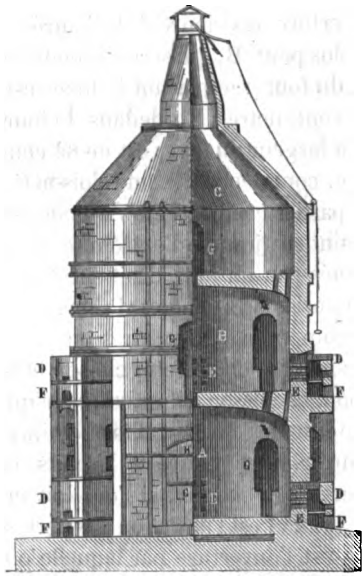


Fig. 257.

On est parvenu à substituer la houille au bois dans quelques usines; mais on a dû modifier un peu la disposition du foyer pour arriver à rendre la répartition de la chaleur uniforme; les ouvreaux

Digitized by Google

ont dû être plus écartés; la flamme très-fuligineuse que produit la houille faisait craindre l'altération de la porcelaine fine; mais on a vaincu cette difficulté aussi heureusement, pour la porcelaine que pour le cristal à pots ouverts, pratiquant une plus grande ouverture à la porte du cendrier; ce qui donne plus d'air frais dans le même temps, et produit ainsi une combustion plus complète.

La température de ces fours est assez élevée pour y fondre la fonte très-facilement. C'est pourquoi l'on doit les construire avec des briques très-réfractaires; malgré cette précaution, les foyers des alandiers sont assez promptement altérés, et l'on doit souvent les réparer. Cette altération est beaucoup plus rapide lorsqu'on brûle de la houille.

Le four doit être chargé de manière à laisser le moins de vides possible. Cette opération, que l'on nomme *encastage,* se fait au moyen de grandes portes G, G, etc., pratiquées à chacun des étages. Lorsque le chargement est terminé, on bouche ces portes au moyen d'une maçonnerie en briques réfractaires, qu'on relie par le moyen de mortier d'argile réfractaire, cuite et crue, dans laquelle on laisse quelques ouvertures H, H, etc., dans lesquelles on dispose souvent un tube en porcelaine; il sert à introduire de petites plaques de porcelaine enduites de vernis (*fig.* 258), que l'on nomme *tâtes,* et que l'on peut retirer à volonté au moyen d'une ouverture circulaire A, qui y est pratiquée, dans laquelle on peut introduire un crochet de fer : on peut ainsi juger du point où est arrivé la cuisson. A Sèvres des tubes semblables sont munis de lames de verre à travers lesquelles on peut voir à tout moment l'état du four.

Fig. 258.

Les fours à faïence sont construits de la même manière; mais il n'y a que deux étages, celui d'en bas pour la cuisson définitive, celui d'en haut pour dégourdir; ils sont chauffés de même par 4 alandiers. On chauffe presque toujours à la houille, cette poterie étant moins susceptible que la porcelaine. La houille donnant plus de chaleur, la cuisson est achevée plus promptement : il y a, de cette manière, économie de temps et de combustible.

COLORATION DES COUVERTES; DES ÉMAUX, DES VERRES ET PEINTURE AU MOYEN DES COULEURS VITRIFIABLES.

Les verres, cristaux, émaux et vernis des diverses poteries et de la porcelaine sont souvent colorés uniformément d'une ou de plu-

Digitized by Google

sieurs nuances, et souvent ils sont ornés de peintures pour lesquelles on se sert de couleurs capables de résister à la chaleur et de pouvoir fondre et s'incorporer au vernis.

Les couleurs doivent être plus facilement fusibles que les émaux sur lesquels on les applique; pour cela, on fait un verre qui est habituellement un borosilicate : l'acide borique augmente la fusibilité de ce verre. Lorsque ce dernier est fondu, on y ajoute l'oxyde ou la combinaison métallique qui doit le colorer : on mêle au besoin avec une baguette en argile pour rendre le verre plus homogène, et on le coule en plaques; pour s'en servir on le réduit en poudre, afin de pouvoir l'appliquer au pinceau, si c'est pour peindre, autrement on mêle avec la couverte délayée ou avec le verre pendant la fusion, lorsqu'on veut avoir une teinte générale d'une seule couleur. On peut avec une même couleur obtenir des nuances plus ou moins foncées sur une poterie, quoique la masse de la couverte soit la même. Cet effet est dû au plus ou moins d'épaisseur de l'émail qui en résulte. Ce résultat est obtenu en imprimant en creux, sur la poterie, le dessin que doit produire le vernis, l'impression devant être plus profonde dans les parties ombrées. Ainsi, pour produire, au moyen de ce procédé, le dessin d'une feuille, les nervures sont imprimées d'autant plus profondément que plus épaisses elles ont moins de transparence.

Les matières colorantes ne sont pas toujours fondues avec un verre composé de silicate et de borate : quelquefois on se sert de la couverte elle-même, composée de feldspath; on ajoute souvent des carbonates de potasse ou de soude, du minium ou de la litarge, de l'oxyde de bismuth qui sert surtout pour l'application des métaux : pour les couleurs de moufle on doit se servir de fondants très-fusibles; ce sont presque toujours des borosilicates de soude et de plomb.

Lorsque les couleurs doivent être mêlées aux pâtes elles-mêmes, il ne faut pas qu'elles soient rendues vitrifiables.

Les couleurs dont on se sert ne sont pas toutes susceptibles de supporter la température au moyen de laquelle on fond le verre des poteries et surtout de la porcelaine; ces couleurs seraient altérées; on doit les chauffer dans des moufles : on les distingue par le nom de *couleurs de moufle;* les autres qui peuvent résister à la chaleur sont nommés *couleurs de grand feu.*

Les couleurs de grand feu sont peu nombreuses; elles sont produites par le bleu de cobalt, l'oxyde de chrome, les oxydes de fer,

Digitized by Google

de manganèse, de titane, d'urane, de cuivre, d'antimoine, et le chromate de fer.

Les couleurs de moufle sont beaucoup plus nombreuses.

Le *bleu* est toujours produit par l'oxyde de cobalt seul ou mélangé avec diverses proportions d'oxyde de zinc, suivant la nuance que l'on veut obtenir.

Le bleu de cobalt non-seulement pénètre le vernis, mais se volatilise en partie. Brongniart a observé que, lorsqu'on cuit un vase blanc auprès d'un autre dont la couverte contient du cobalt, ce vase prend une teinte bleue très-sensible sur la face qui se trouve du côté du vase coloré par cet oxyde.

Le *rouge* s'obtient avec le sous-oxyde de cuivre, le peroxyde de fer, le pourpre de Cassius, auquel on ajoute, pour varier la nuance, du chlorure d'argent fondu.

Le *vert* s'obtient généralement avec l'oxyde de chrome, qui a l'inconvénient de ne pas bien adhérer au vernis, dont il se sépare en plaques. On emploie l'oxyde de cuivre, qui dans quelques circonstances (par les flux alcalins) donne une couleur bleue, enfin par un mélange d'oxyde de cobalt, d'oxyde salin d'antimoine et d'oxyde de plomb. On obtient un vert bleuâtre par un mélange d'oxydes de chrome et de cobalt.

Le *jaune* est produit souvent au moyen de l'oxyde de plomb mêlé avec de l'oxyde salin d'antimoine ou de l'acide antimonique; on y ajoute quelquefois de l'oxyde d'étain : les proportions varient selon la nuance que l'on veut produire; on en obtient aussi au moyen de mélanges d'acide antimonique et de sulfate basique de sesquioxyde de fer; on obtient quelquefois une belle nuance jaune avec l'oxyde d'urane, qui cependant parfois tourne au verdâtre : le sulfate basique de sesquioxyde de fer et l'oxyde de zinc produisent aussi des jaunes. On fait quelquefois intervenir le chlorure d'argent pour changer la nuance.

Le *violet* est obtenu par l'oxyde de manganèse ou le pourpre de Cassius. Lorsqu'on veut avoir un *bleu violacé*, on fait un mélange d'oxyde ou de carbonate de zinc avec du pourpre de Cassius.

Le *noir* est produit par un mélange d'oxydes de fer, de manganèse et de cobalt : il est très-difficile de le faire d'un beau ton; on l'obtient aussi au moyen du protoxyde d'urane.

Le blanc est produit au moyen de l'émail blanc.

Pour peindre avec ces couleurs, on les mêle intimement avec le fondant, puis on les broie avec la molette, sur une plaque de verre

Digitized by Google

dépoli, avec de l'essence de térébenthine ou de lavande épaissies à l'air, afin de pouvoir les appliquer au pinceau.

On trouvera les détails les plus complets dans le bel ouvrage de Brongniart sur les arts céramiques; il donne par numéros tous les mélanges qui sont utilisés à la manufacture de Sèvres pour produire tous les tons des diverses couleurs : on y trouve de même les fondants qui doivent être pris de préférence pour chacune d'elles. Celui qui sert pour appliquer l'or métallique est du sous-nitrate de bismuth, auquel on ajoute un peu de borax vitrifié : on met 1 partie de ce fondant pour 12 d'or divisé.

Les couleurs dont on se sert pour le verre s'introduisent souvent par fusion : la masse est alors uniformément colorée de la même teinte; mais, pour la peinture sur verre, on applique seulement les couleurs à la surface, et souvent on obtient une nuance particulière par deux couleurs qui, ne pouvant être mêlées, sont appliquées chacune d'un côté différent : c'est ainsi que, pour avoir une couleur écarlate, on met du pourpre de Cassius d'un côté et de l'autre du jaune.

On conçoit que la transparence du verre ne peut être aussi parfaite dans les verres peints que dans les verres colorés par fusion de la masse. C'est surtout dans le verre que l'on obtient quelquefois une belle coloration d'un bleu pur et clair, au moyen de l'oxyde de cuivre.

Les pièces peintes sont toujours cuites dans des moufles. Ces appareils étaient jadis en fonte, maintenant on les fait en terre : toutes les fois que l'on met une moufle neuve, on doit la chauffer à vide avant de s'en servir, parce que l'humidité qu'elle contient toujours, et quelquefois les matières organiques qui se trouvent souvent dans la pâte, donnent des vapeurs et des gaz qui, se dégageant lors de la première application de la chaleur, pourraient altérer les couleurs; et même, après cette première chauffe, on est forcé d'interposer un écran entre les parois de la moufle et les peintures de prix : sans cette précaution on pourrait craindre de voir les couleurs devenir ternes.

On doit ménager la chaleur au commencement pour faire volatiliser ou décomposer l'huile. Le four est habituellement chauffé au bois qui doit être très-sec. La conduite du feu est très-difficile, surtout lorsque les moufles sont grandes, parce qu'il est nécessaire d'obtenir une température égale dans toutes les parties de l'appareil. On chauffe cependant à la houille; mais on est bien moins certain de conduire le feu avec la même régularité. Les figures 259 et 260

Digitized by Google

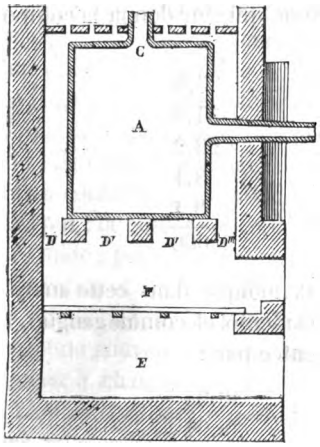


Fig. 259.

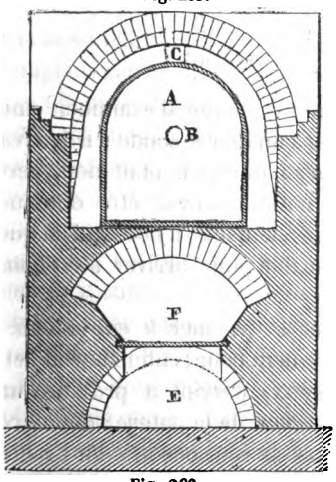


Fig. 260.

représentent, la première, la coupe longitudinale; la seconde, la coupe transversale du fourneau à moufle; la moufle A est placée sur une voûte percée de carneaux D, D', etc., par lesquels la flamme pénètre autour de la moufle; F est le foyer; E le cendrier. B est un tuyau faisant partie de la moufle, par lequel on introduit les tâtes au moyen desquelles on voit si l'opération est conduite convenablement, et si elle est arrivée à son terme : c'est un autre tuyau partant du milieu de la voûte de la moufle; il sert au dégagement des vapeurs qui peuvent se produire.

Dans les fabriques où, comme à Sèvres, on a de grandes quantités de porcelaines peintes à cuire en même temps, les moufles sont des espèces de caisses qui passent successivement dans des compartiments dont la température va croissant jusqu'à celui qui est au centre dont la chaleur est la plus forte et que l'on nomme *enfer*, à la suite duquel une autre série de compartiments semblables aux premiers fait passer les caisses par des températures décroissantes. Ces appareils sont chauffés, comme les fours, par des alandiers.

OUTREMER.

On trouve dans la nature une substance d'un bleu d'azur magnifique; quelquefois, mais rarement en cristaux, qui sont des dodécaèdres rhomboïdaux souvent modifiés : cette substance est connue depuis longtemps sous les noms de *lazulite, lapis lazuli, outremer;* elle est employée comme couleur, et joint à la beauté de sa teinte une solidité très-grande; ce minéral, très-rare, vient par le commerce de l'Orient; il se vendait au poids de l'or, et est encore fort cher.

Digitized by Google

Clément et Désormes en firent l'analyse, qui leur donna la composition suivante :

Silice	35,8
Alumine	34,8
Soude	23,2
Soufre	3,1
Carbonate de chaux	3,1
	1,000

Mais, comme le carbonate de chaux indiqué dans cette analyse n'y est pas essentiel et est purement accidentel et comme gangue, la véritable composition doit être représentée par :

Silice	36,94
Alumine	35,92
Soude	23,95
Soufre	3,19
	100,00

Vers la même époque, Vauquelin fut chargé d'examiner une substance bleue qui s'était produite dans un four à soude : il trouva qu'elle était identique avec l'outremer naturel ; il était donc certain d'après cela que cette précieuse matière pouvait être obtenue artificiellement, et, l'analyse donnant ses éléments, il ne s'agissait que de trouver la méthode la plus convenable pour arriver à de bons résultats.

A Nuremberg, un fabricant parvint le premier à en obtenir ; mais la nuance n'en était pas parfaitement belle ; enfin M. Guimet, à la suite d'essais longtemps infructueux, parvint à produire un outremer aussi beau en apparence que celui de la nature ; depuis ce temps, plusieurs chimistes et fabricants se sont occupés en France de cette fabrication, et sont parvenus à pouvoir livrer à l'industrie, à des prix extrêmement bas, cette couleur autrefois si coûteuse.

Dans un mémoire récemment publié en Allemagne, on prétend que ce n'est pas la présence de l'alumine qui produit cette couleur, que c'est la silice seulement, et qu'en traitant un silicate de soude par du polysulfure de sodium, on obtient un outremer plus beau que lorsqu'on se sert des kaolins, généralement employés pour cet usage.

De quelque matière première argileuse que l'on se serve, elle doit être chauffée dans des vases clos, dont la disposition varie suivant

Digitized by Google

la masse sur laquelle on opère, après l'avoir mélangée avec du polysulfure de sodium : à un certain moment de la calcination, le produit donne une matière d'un vert plus ou moins beau, après le lessivage; quelques fabricants arrêtent parfois l'opération à ce moment, pour avoir cette couleur qui est aussi solide que le bleu et qu'ils vendent ordinairement sous le nom d'*outremer vert*. Mais, si l'on continue à chauffer, la nuance devient d'un bleu de plus en plus pur : la matière ne doit être retirée des appareils que lorsqu'elle est froide, pour être lessivée après avoir été broyée; il arrive que l'opération ne donne pas toujours des résultats d'assez belle qualité; dans ce cas, le fabricant est forcé de mêler la matière lessivée avec une nouvelle quantité de polysulfure de sodium et de recommencer à chauffer.

L'outremer, pour être de bonne qualité, doit être d'un bleu pur, sans nuance verdâtre, et extrêmement léger. Il est employé en peinture, même pour la peinture des bâtiments, voitures, etc.; il sert aussi pour les toiles peintes; comme il n'est pas soluble, on l'emploie par application en le délayant avec de l'albumine que l'on coagule par l'application de la chaleur et qui fait adhérer ainsi la couleur à la surface de l'étoffe : le résultat est fort beau, mais malheureusement n'est pas solide mécaniquement. Cette couleur, quoique très-belle, ne produit cependant pas des résultats aussi beaux que ceux que l'on obtient dans les tableaux au moyen de l'outremer naturel, qui est vendu sous le nom d'outremer et de *cendres* d'outremer dont les tons sont beaucoup plus doux et transparents, mais qui a l'inconvénient de coûter au moins 300 fr. les 31 grammes.

Il reste donc encore à chercher pour arriver à produire une couleur qui puisse réellement rivaliser avec le lapis-lazuli. Pour obtenir la couleur du l'outremer naturel, on réduit le minéral en fragments gros comme des noisettes, on les chauffe au rouge sombre dans un creuset sur lequel on pose le couvercle, on les jette alors, pour les étonner, dans de l'eau contenant un peu de vinaigre, on recommence 6 ou 8 fois cette opération qui en rend la pulvérisation plus facile; on broie dans un mortier de bronze couvert d'une peau, on passe au tamis de soie, puis on porphyrise en humectant cette poudre avec $\frac{1}{8}$ de son poids de sirop de miel très-clair et un peu de *sang-dragon* : cette addition a pour but de favoriser le frottement de la molette. On porphyrise ainsi pendant deux heures; on place alors cette pâte dans des assiettes, on recouvre pour laisser

Digitized by Google

sécher spontanément à l'abri de la lumière solaire et des poussières : lorsque la dessiccation est achevée, on délaye au moyen d'une lessive de soude très-faible, on laisse reposer pour décanter la lessive, et l'on dessèche cette nouvelle pâte comme la première; la matière sèche est en poudre, que l'on mêle alors avec un mastic composé de poix blanche, de colophane, de cire jaune, de térébenthine et d'huile de lin bien purifiée. Pour opérer le mélange, on fond ce mastic à une douce chaleur, puis on y fait tomber son poids de la poudre au moyen d'un tamis, en remuant sans cesse pour rendre la pâte parfaitement homogène, on coule dans un vase contenant de l'eau en assez grande quantité pour recouvrir le tout; on laisse en macération pendant quinze jours, au bout desquels on introduit la matière dans un linge fin, et l'on malaxe sous l'eau tiède, qui entraîne d'abord les parties les plus fines qui sont l'outremer, puis des parties plus grossières qui sont les cendres, et, si la séparation ne se fait pas assez facilement, on ajoute un peu de lessive à l'eau : après cette opération l'outremer et les cendres contiennent un peu de mastic que l'on enlève en les mettant en pâte avec des jaunes d'œufs; on lave ensuite avec une lessive faible, puis enfin avec de l'eau pure, jusqu'à ce qu'elle reste parfaitement limpide.

MASTICS ET LUTS.

Les argiles sont employées dans les usines pour luter les appareils qui servent à dégager des gaz ou des vapeurs; ainsi les joints des appareils qui servent à dégager le gaz d'éclairage, l'ammoniaque, les acides nitrique, chlorhydrique, etc., sont mastiqués avec de l'argile délayée avec assez d'eau pour en faire une pâte épaisse; comme l'argile, en se séchant, se fend et ne peut plus boucher hermétiquement les joints, pour empêcher cette dessiccation, on enveloppe la partie lutée, soit avec de la peau de vessie, soit avec plusieurs doubles de grosse toile, humide, qu'on lie fortement. Quelquefois on y mêle du foin grossièrement haché pour en recouvrir des cornues de grès ou de verre; mais toutes les argiles ne sont pas également bonnes pour ce dernier emploi, on choisit de préférence cette argile sableuse et ocreuse qui est connue à Paris sous le nom de *terre à four*. Lorsqu'il s'agit de luter extérieurement une cornue de verre, on délaye cette terre à four dans assez d'eau pour en faire une bouillie un peu claire, dans laquelle on plonge la panse de la cornue que l'on tourne douce-

Digitized by Google

ment pendant quelque temps, afin que le dépôt soit uniforme, puis on laisse sécher lentement; on recommence la même opération jusqu'à ce que la couche d'argile ait une épaisseur d'environ 1 millimètre.

Cette enveloppe, qui n'a pas à subir une très-haute température, suffit pour préserver le verre de l'action directe du feu et pour lui donner un peu plus de solidité, quand la chaleur approche de son point de ramollissement.

Nous avons décrit, en parlant de l'extraction du potassium, un lut que l'on nomme *lut maigre*, qui est fait avec 1 partie d'argile et 3 de sable siliceux fin, et résiste à de très-hautes températures; nous n'y reviendrons donc pas.

Les argiles servent aussi à préparer le *lut gras* qui s'obtient en pilant de l'argile, desséchée et réduite en poudre, avec de l'huile de lin lithargirée ou du caoutchouc fondu : les parties sur lesquelles on veut l'appliquer doivent être parfaitement sèches et nettes, sans quoi l'adhérence n'aurait pas lieu.

Dans quelques cas, on se sert de corps résineux pour luter les appareils; il est clair que ce n'est que dans le cas où la partie lutée n'est pas chauffée. Ce lut est ordinairement fait avec 5 parties de résine et 1 de cire jaune. Lorsque ce mélange est bien fondu, on y ajoute de la brique pilée ou de l'ocre rouge; on maintient en fusion au bain marie à + 100°, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'écume. Quelquefois on met parties égales de cire et de suif. Quand les écumes ont cessé, on retire du feu et l'on agite continuellement pendant le refroidissement, pour que la partie terreuse ne puisse pas se déposer, et que la masse soit homogène quand elle est solidifiée. Ce lut ne peut être employé qu'à chaud : il est souvent désigné sous le nom de *mastic de fontainier*, parce qu'il leur sert à faire adhérer solidement les robinets des fontaines; il sert aussi à adapter les viroles en cuivre aux cloches et ballons qui sont employés dans les laboratoires. On le fait plus ou moins fusible en augmentant ou diminuant la proportion de suif ou de cire. Dans les laboratoires on se sert souvent de cire à cacheter, pour recouvrir les bouchons des appareils dans lesquels on veut doser des gaz absorbés ou des vapeurs condensées pendant les expériences d'analyse.

On peut très-bien luter avec de la chaux hydraulique et du sable, ou du ciment romain, les jointures de tubes et surtout des tuyaux pour la conduite d'eau.

On lute quelquefois les appareils avec du plâtre délayé dans de l'eau; nous avons vu que l'appareil au moyen duquel on fait le

Digitized by Google

phosphore, en petit, était luté de cette manière, lorsqu'au lieu d'eau simplement, on se sert de dissolution de gélatine ou d'amidon, ce lut peut résister à la température du rouge naissant, et, s'ils doivent servir à froid, on les rend imperméables en les recouvrant d'un vernis de cire et d'huile.

La chaux récemment éteinte en poudre, avec du blanc d'œuf mêlé avec son volume d'eau, le tout parfaitement et rapidement mélangé, donne un lut excellent en l'employant avec des bandes de toile, pour luter principalement les appareils distillatoires; il acquiert promptement une grande dureté : on peut remplacer le blanc d'œuf par du fromage blanc.

Le mastic de Dhil, qui sert souvent pour les rejoints de pierres et pour les raccorder, est composé de 10 parties de brique pilée, et de 1 de litharge en poudre intimement mêlées; on délaye avec de l'huile de lin lithargée, pour en faire une pâte; mais dans ce cas, au lieu de sécher les surfaces de ces pierres, on doit les humecter pour que l'huile ne soit pas absorbée.

Dans les laboratoires, on se sert souvent d'un lut préparé avec de la farine d'amande ou de graine de lin et de la colle de farine, on n'ajoute à la farine qu'une quantité de colle capable de donner une pâte très-consistante : le tout doit être pétri convenablement, pour avoir une masse homogène; il faut, comme pour tous les autres luts, l'appliquer fortement, et ne pas laisser d'air entre les parois et le lut. Ce n'est pas la quantité que l'on en met qui fait sa solidité, mais la manière dont on l'applique : on lisse la surface avec les doigts légèrement humectés; il est bon de mettre le lut à son appareil quelque temps avant de le faire marcher, pour qu'il ait le temps de sécher un peu à la surface : l'emploi de ce lut n'empêche pas qu'il faille disposer les bouchons avec soin, afin de diminuer les chances de fuites, surtout pour les gaz qui tendent à altérer le liége.

Pour réunir les appareils dans lesquels il y a un grand nombre de vases communiquant au moyen de tubes, on préfère se servir de tubes séparés, réunis au moyen de tubes de caoutchouc ordinaire que l'on fait soi-même sur la mesure des tubes, ou mieux maintenant, de tubes de caoutchouc vulcanisé adhérant, au moyen de ligatures en cordonnet plat, si les tubes entrent trop facilement.

Digitized by Google

PHOSPHATE D'ALUMINE.

Le phosphate $Al^2O^3, 3PO^5$ n'a pas été obtenu. On en connaît un ayant pour formule $(Al^2O^3)^2, 3PO^5$, qui se produit toutes les fois que l'on verse lentement la dissolution d'un sel d'alumine dans une dissolution de phosphate de soude; le précipité, qui a une apparence gélatineuse, est fortement hydraté : lorsqu'on le sèche seulement à l'air, il retient 9 équivalents d'eau. On obtient un phosphate quadribasique en dissolvant le sous-phosphate précédent dans un acide, et le précipitant ensuite par l'ammoniaque en excès : le précipité contient 18 équivalents d'eau. On trouve dans la nature ce dernier phosphate, contenant la même proportion d'eau. Ce minéral, nommé *wavellite*, a donné à Berzélius la composition suivante :

Alumine	35,35
Acide phosphorique	33,40
Eau	26,80
Acide fluorhydrique	2,06
Chaux	0,50
Oxydes de fer et de manganèse	1,25
	99,36

Le fluor est-il combiné à l'aluminium ou au calcium, au fer et au manganèse, c'est ce qui n'est pas démontré ; mais nous ferons remarquer en passant que l'on trouve toujours, ou au moins presque toujours, une petite proportion de fluorure unie aux phosphates naturels comme dans les os, et surtout les dents des animaux. Le phosphate d'alumine se rencontre, dans la nature, en combinaison avec le phosphate de lithine dans un minéral très-rare qui contient en même temps des fluorures de sodium et d'aluminium.

On a aussi trouvé un phosphate d'alumine et d'ammoniaque, et enfin un phosphate d'alumine et de magnésie.

PHOSPHITE D'ALUMINE, $Al^2O^3, 3PO^3 = 219,4$ ou $2100,96$.

Ce sel est à peine soluble dans l'eau, quoiqu'il se redissolve d'abord au moment où l'on vient de le produire en traitant une dissolution de sulfate d'alumine par du phosphite d'ammoniaque. Cette dissolution n'est que momentanée. Le précipité ne tarde pas à se réformer d'une manière stable.

Digitized by Google

HYPOPHOSPHITE D'ALUMINE, Al^2O^3, $3PO$ = 171,4 ou 1841,96.

Ce sel est très-soluble, incristallisable, déliquescent, soluble dans l'alcool : on l'obtient en traitant une dissolution d'hypophosphite de baryte par une de sulfate d'alumine.

ARSÉNIATE D'ALUMINE, $(Al^2O^3)\ 3AsO^5$.

Cet arséniate est insoluble dans l'eau, et peut s'obtenir par double décomposition : en y ajoutant de l'acide arsénique en quantité égale à celle qu'il contient, on obtient un sel très-soluble, incristallisable, et sans importance.

On ne connaît ni l'arsenite ni le cyanure d'aluminium ; le sulfocyanure s'obtient directement en traitant l'hydrate d'alumine par l'acide sulfocyanhydrique. La dissolution se décompose lorsqu'on la soumet à l'évaporation.

ANALYSE DES VERRES, DES POTERIES, ET DES SILICATES EN GÉNÉRAL.

Les silicates artificiels, comme le verre, les cristaux, émaux et poteries, sont tous, excepté le verre soluble, inattaquables par l'eau et les acides. La plus grande partie des silicates naturels, comme les argiles, feldspath, etc., sont dans le même cas ; mais il en est d'autres qui, contenant un excès de bases, sont plus ou moins facilement attaquables naturellement, d'autres enfin sont susceptibles d'être attaqués lorsqu'on les a soumis à une température rouge sombre, les argiles, les calcaires argileux sont dans ce cas. Cette propriété, qui est utilisée, comme on l'a vu, pour la fabrication du sulfate d'alumine, a été observée pour la première fois par M. Berthier, et montre que, dans les argiles, la calcination amène un changement dans leur constitution que l'on doit, d'après cela, considérer à l'état naturel comme devant être, soit simplement un mélange de silice et d'alumine, soit d'un silicate d'alumine, avec un grand excès d'acide, et d'alumine hydratés, non attaquable. Mais, la calcination détruisant cette résistance aux acides, il est naturel de penser que cette opération fait entrer l'alumine, qui était libre, en combinaison ; ce qui produit un silicate basique. En traitant de même par la chaleur

Digitized by Google

les calcaires argileux qui servent à fabriquer les chaux hydrauliques et les ciments, ont produit, à plus forte raison, des silicates très-basiques, qui peuvent se dissoudre entièrement et facilement dans les acides étendus d'eau; ce qui dispense d'attaquer la matière par une fusion avec la potasse, la soude, le carbonate de baryte ou l'oxyde de plomb : car on est forcé de remplacer le fondant alcalin par un de ces deux derniers, quand on doit rechercher, dans la substance à analyser, la potasse, la soude ou la lithine.

Lorsque dans un silicate on n'a pas à rechercher un alcali quelconque, on en calcine un poids déterminé pour doser l'eau qu'il contient à l'état de combinaison; ce que l'on ne fait que sur la matière chauffée préalablement à l'étuve jusqu'à ce que le poids ne varie plus, afin de chasser toute l'eau hygrométrique; on pulvérise une certaine quantité du silicate; et, comme il faut qu'il soit en poudre impalpable, on sépare les parties les plus fines par lévigation, en les recueillant sur un filtre pour les sécher à l'étuve.

On prend alors une quantité déterminée de cette poudre que l'on pèse dans un creuset de platine; puis on y ajoute 3 fois autant de carbonate de soude sec; on mélange dans le creuset même avec un gros fil de platine, on recouvre le creuset que l'on chauffe au rouge, soit au moyen d'une lampe à alcool à double courant A munie d'une cheminée conique, C, (*fig.* 261), que l'on abaisse sur le creuset B, pour que le tirage soit plus fort et que le creuset soit parfaitement enveloppé par la flamme : on peut ainsi fondre la masse, que l'on maintient parfaitement liquide pendant environ une demi-heure; en retirant le creuset du feu, on le fait tourner en l'inclinant pour étaler la matière autour du creuset, que l'on plonge ensuite à moitié dans l'eau pour refroidir promptement; par ce moyen la masse se détache facilement du creuset. A défaut de lampe ainsi disposée, dans un fourneau, on place le creuset de platine dans un creuset de terre, au fond duquel on met du sable sur lequel il doit poser, et l'on chauffe de manière à produire le même résultat qu'avec la lampe. On introduit la masse fondue dans une capsule pour la traiter par l'acide chlorhydrique que l'on étend de son

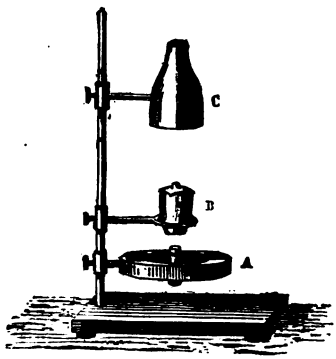


Fig. 261.

Digitized by Google

volume d'eau : on met un peu d'acide et d'eau dans le creuset pour dissoudre ce qui aurait pu rester adhérent à ses parois, on réunit le tout dans la capsule où la dissolution s'opère avec dégagement d'acide carbonique, une partie du carbonate n'étant jamais décomposée, parce qu'il y en a toujours un excès ; lorsque la dissolution est opérée, on évapore lentement à siccité, il faut veiller avec soin, à la fin de l'opération, en agitant avec une spatule de platine pour empêcher la matière de s'attacher au fond de la capsule et d'être projetée en dehors : cette évaporation à siccité a pour but de rendre la silice insoluble dans l'eau et les acides. On reprend la matière par l'eau un peu acidulée, avec de l'eau régale, pour peroxyder le fer; on facilite la dissolution par la chaleur, et l'on filtre la silice, qui est ensuite lavée et calcinée pour être pesée.

La dissolution retient, à l'état de chlorures, les divers métaux dont les oxydes étaient combinés avec la silice. Si c'est une argile, il peut y avoir de la potasse ou de la soude mais en si petite quantité (qu'en général on les néglige), de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse : il est très-rare de trouver des argiles qui ne contiennent que de la silice et de l'alumine. Cette dissolution, qui doit contenir un excès d'acide chlorhydrique, est traitée par un excès d'ammoniaque; le chlorhydrate produit par l'excès d'acide empêche la précipitation de la magnésie et de l'oxyde de manganèse, la chaux n'étant pas précipitée par l'ammoniaque, cet alcali ne précipite que l'alumine et l'oxyde de fer que l'on reçoit sur un filtre; le précipité doit être lavé avec soin et sans interruption, parce qu'étant en gelée, si on laissait la matière se sécher, même faiblement, elle prendrait du retrait; il se produirait des fissures à travers lesquelles l'eau de lavage passerait sans dissoudre les sels dont ce précipité est pénétré.

Le lavage une fois achevé, on dissout le précipité dans le filtre même au moyen de l'acide chlorhydrique; on traite cette dissolution par un excès de potasse à l'alcool qui précipite l'oxyde de fer et dissout l'alumine. Le précipité est filtré et lavé avec les précautions que nous venons d'indiquer, mais avec de l'eau distillée bouillante, afin de dissoudre l'excès de potasse que l'oxyde de fer retiendrait sans cela : après l'avoir séché, on le calcine dans le creuset de platine; si c'est avec le filtre, lorsque ce dernier est brûlé, il faut humecter l'oxyde avec un peu d'acide nitrique pour que le fer soit ramené à l'état de sesquioxyde, ce qui est nécessaire pour un dosage exact, cet oxyde ayant été, en partie au moins, réduit

Digitized by Google

à l'état d'oxyde salin par l'hydrogène et le carbone du filtre.

La dissolution d'alumine dans l'excès de potasse est traitée de nouveau par l'acide chlorhydrique, en léger excès, pour précipiter ensuite cette base par le sulfhydrate ou le carbonate d'ammoniaque qui précipitent l'alumine à l'état d'hydrate, qui doit être lavé comme l'oxyde de fer, puis séchée et calcinée au rouge vif pour éliminer l'eau que cet hydrate retient avec force.

La première liqueur ammoniacale, que contient la chaux, la magnésie et l'oxyde de manganèse, doit être traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite seulement le manganèse à l'état de sulfure que l'on filtre et lave au moyen d'eau distillée, à laquelle on ajoute un peu du même sulfhydrate pour empêcher la transformation du sulfure insoluble en sulfate soluble. On traite alors ce sulfure par l'acide chlorhydrique pour produire du chlorure de manganèse que l'on précipite au moyen du carbonate de soude ou de potasse, ce précipité lavé et séché est ensuite calciné au rouge en l'humectant d'acide nitrique qui le transforme en sesquioxyde de la formule Mn^2O^3; ce qui permet de le doser exactement.

La chaux et la magnésie qui restent seules en dissolution peuvent être séparées par plusieurs procédés.

1° En ajoutant à cette dissolution du phosphate d'ammoniaque, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien que l'on filtre : il doit être lavé avec de l'eau contenant un peu de phosphate d'ammoniaque, parce que ce sel est un peu soluble dans l'eau pure; par la calcination, il ne reste que du phosphate de magnésie MgO, PO^5, qui contient 36,6 pour 100 de magnésie.

Cette opération ne se fait qu'après avoir précipité la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque qui ne précipite pas la magnésie en présence du chlorhydrade d'ammoniaque; on précipite toute la chaux à l'état d'oxalate insoluble, qui, lavé et séché, doit être calciné légèrement pour être transformé en carbonate. Comme il est difficile de calciner, à coup sûr, au point convenable, et que l'on peut craindre d'avoir transformé une partie du carbonate de chaux en chaux caustique, ce qui causerait une erreur dans la pesée; lorsque la calcination est achevée, on retire le creuset du feu, et, lorsqu'il est presque froid, on verse sur le produit un peu de carbonate d'ammoniaque, et l'on chauffe de nouveau presque au rouge pour éliminer l'ammoniaque dont l'acide carbonique s'est combiné avec la chaux que l'on déduit du carbonate, qui en contient 56 pour 100.

Digitized by Google

2° On peut évaporer cette dissolution : on y ajoute de l'acide sulfurique, et l'on calcine au rouge pour décomposer les chlorures complétement; il ne reste que des sulfates de chaux et de magnésie; on traite par l'eau qui dissout le sulfate de magnésie et un peu de sulfate de chaux : on ajoute alors de l'alcool en quantité égale à celle de l'eau qui précipite le peu de sulfate de chaux dissous; on filtre et lave le sulfate de chaux avec de l'eau alcoolisée et on calcine au rouge sombre pour le déshydrater : on a ainsi la chaux à l'état de sulfate, d'où l'on déduit la chaux dont il contient 41,17 pour 100. On précipite ensuite la magnésie par le phosphate de soude.

3° On peut précipiter la magnésie par de l'eau de chaux, dans un grand flacon que l'on maintient bouché pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air.

Si c'est une matière vitreuse, qui contienne des oxydes de plomb ou d'étain, on précipite ces métaux de la dissolution par l'acide sulfhydrique, après avoir opéré la séparation de la silice.

Lorsqu'on doit doser la potasse ou la soude qui se trouvent dans les verres, les émaux, on ne se sert pas de carbonate de soude pour fondre la substance pour la transformer en silicate avec grand excès de base; on emploie le carbonate de baryte, s'il y a du plomb, ou de l'oxyde de plomb, si la substance n'en contient pas : si l'on a opéré la fusion par la baryte, on traite par l'acide chlorhydrique; si l'on s'est servi d'oxyde de plomb, on doit dissoudre dans l'acide nitrique, parce que le chlorure de plomb est presque insoluble à froid.

On élimine la baryte par l'acide sulfurique, le plomb par l'acide sulfhydrique, après avoir séparé la silice.

Le dosage des alcalis peut être obtenu par un autre procédé; mais il nécessite l'emploi de vases de platine, dont on ne peut pas toujours disposer; car le réactif, qui est l'acide fluorhydrique, attaque tous les vases, comme les verres ou émaux que l'on veut analyser. L'acide fluorhydrique ne pouvant être conservé que dans des vases de platine ou de plomb, et encore ces derniers finissent-ils par être altérés, et l'acide en même temps, on prépare l'acide au moment de l'opération, en faisant rendre les vapeurs dans un creuset de platine dans lequel on place une quantité déterminée de la matière à analyser, réduite en poudre impalpable, avec une petite quantité d'eau. L'acide fluorhydrique est obtenu au moyen de fluorure de calcium bien pur de silice, et réduit en poudre fine que l'on mêle avec de l'acide sulfurique dans le fond d'une cornue de platine A

Digitized by Google

(*fig.* 262), composée de deux pièces se vissant l'une sur l'autre. Au col de la cornue on adapte une allonge courbe en platine B, qui pénètre à moitié de la profondeur du creuset C, à travers une ouverture circulaire pratiquée dans une feuille de platine dont on recouvre le creuset; cette feuille est percée d'une autre petite ouverture par laquelle on introduit un gros fil de platine, aplati à son extrémité inférieure, afin de servir de spatule au moyen de laquelle on agite la matière dans l'eau, pour faciliter la dissolution qui s'opère à mesure que les vapeurs acides se dissolvent dans l'eau du creuset; il se produit du fluorure de silicium, qui se dégage par suite de l'élévation de température produite par la réaction. Lorsque cette dernière est terminée, on verse de l'acide sulfurique dans le creuset; on chauffe pour chasser l'acide fluorhydrique; et, pour dessécher, on reprend par l'eau et l'on sépare la silice par la filtration; on ne la pèse pas, parce qu'il n'en reste qu'une partie; l'autre a été éliminée par la transformation en fluorure de silicium. Si le verre contient de l'oxyde de plomb, il reste sur le filtre mêlé avec la silice à l'état de sulfate insoluble.

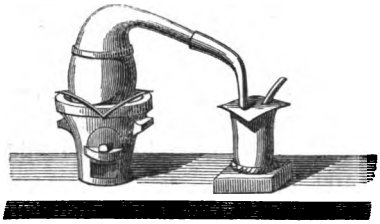


Fig. 263.

La liqueur filtrée contient tous les autres oxydes métalliques avec les alcalis. On traite cette dissolution par le carbonate d'ammoniaque qui précipite tous les oxydes, hors l'oxyde de manganèse, au moins en partie, et les alcalis. On filtre et lave pour traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui achève de précipiter le manganèse: on filtre et lave avec de l'eau contenant un peu du même sulfhydrate, puis on évapore la dissolution à siccité, et on la calcine au rouge pour chasser tous les sels ammoniacaux. Le résidu est composé de sulfates de potasse ou de soude, ou même des deux bases et de sulfate de magnésie, parce que l'addition du carbonate d'ammoniaque n'a précipité que la moitié de cette base, le reste a formé un sulfate double ammoniaco-magnésien. Il y a donc une séparation nécessaire à opérer pour doser exactement l'alcali ou les alcalis.

On pèse exactement le résidu, chauffé convenablement pour être certain de n'avoir que des sulfates neutres. On dissout dans un peu d'eau distillée, et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium qui change tous les sulfates en chlorures. Il faut que la saturation soit faite exactement, sans laisser d'acide sulfurique et sans

Digitized by Google

mettre un excès du sel de baryte, la liqueur filtrée étant convenanablement concentrée. On précipite alors la potasse par le chlorure de platine; puis on traite, par un peu d'alcool éthéré, le mélange évaporé à siccité, parce que le chlorure double de platine et de potassium, qui est insoluble dans l'alcool concentré, est un peu soluble dans l'alcool affaibli : on le reçoit sur un filtre taré, on le lave avec de l'alcool éthéré, et on le sèche à l'étuve. Ce chlorure double représente 19,32 de potasse pour 100.

L'excès de platine que l'on a dû ajouter est précipité par l'acide sulfhydrique, et la liqueur filtrée, qui ne contient plus que la soude, s'il y en avait, et la magnésie, est traitée par le carbonate de soude, la liqueur étant en ébullition, et l'on évapore même à siccité pour reprendre par l'eau et recueillir le carbonate de magnésie sur un filtre : on doit le calciner, à une bonne chaleur rouge, pour être certain d'avoir la magnésie parfaitement caustique, on n'a plus qu'à la peser.

La soude est déterminée seulement par différence de la manière suivante : on avait le poids du mélange des sulfates; des poids de potasse et de magnésie trouvés on conclut ceux de leurs sulfates, dont la somme, retranchée de celle du poids total primitif, donne celui du sulfate de soude sec, d'où l'on conclut la soude. 100 de ce sulfate représente 43,66 de soude.

On voit que cette analyse par l'acide fluorhydrique ne peut servir à doser que les alcalis; c'est pourquoi nous préférons l'emploi de la baryte ou de l'oxyde de plomb qui servent à doser par une seule analyse toutes les matières qui composent ces silicates.

ZIRCONIUM, Zr = 33,6 ou 420.

Le zirconium est rangé parmi les métaux, quoique, si l'on s'en rapportait aux caractères extérieurs qu'il présente, on dût le mettre au nombre des corps métalloïdes : quelques chimistes ont été, par cette raison, portés à le placer à côté du bore et du silicium; mais il se peut qu'en profitant des recherches qui ont conduit si heureusement à montrer les véritables caractères de l'aluminium, caractères si différents de ceux qu'on lui attribuait, il se peut, pensons-nous, que l'on arrive à des résultats analogues pour le zirconium, qui jusqu'ici n'a été obtenu qu'en poudre, en traitant le fluorure de ce métal par le potassium : lorsque la réaction est terminée on laisse

Digitized by Google

refroidir ; on traite par l'eau, qui dissout le fluorure de potassium. Il y a toujours dégagement d'un gaz qui doit être de l'hydrogène dû à l'action d'une portion plus ou moins grande de potassium, resté libre, sur l'eau : le zirconium tombe au fond de la dissolution sous forme d'une poudre noire, qui ressemble beaucoup au charbon en poudre, mais qui prend sous le brunissoir l'éclat et la couleur du fer. Tel qu'on l'a obtenu, il ne s'est pas montré conducteur de l'électricité. Chauffé à l'air, il s'enflamme et brûle avec une extrême vivacité ; il reste de la zircone d'un blanc pur.

OXYDE DE ZIRCONIUM, ou ZIRCONE, Zr^2O^3 = 91,2 ou 1130.

Cet oxyde ne se trouve dans la nature qu'à l'état de silicate. Ce minéral nommé *zircon* est toujours cristallisé sous des formes dérivant d'un octaèdre symétrique, mais qui sont généralement des prismes terminés par un pointement présentant les faces de l'octaèdre, et reposant tantôt sur les faces, tantôt sur les arêtes des prismes. Ce minéral, qui est employé dans la bijouterie sous le nom de *jargon*, d'*hyacinthe*, est quelquefois très-transparent ; il est tantôt rouge, orangé, plus ou moins brunâtre, tantôt verdâtre, etc. ; il perd sa couleur par la chaleur rouge, et, comme son éclat assez vif a de l'analogie avec celui du diamant, on s'en sert comme imitation. On le trouve à Ceylan ; dans le ruisseau d'Épailly, en Auvergne ; en Norwége : dans cette dernière localité, il fait partie presque essentielle d'une roche syénitique qui a été nommée par cette raison *syénite zirconienne*. Les plus gros cristaux viennent des environs de Miask, au pied de l'Oural.

C'est à cette espèce minérale que l'on a recours pour se procurer la zircone, qui fut découverte par Klaproth en 1789.

La zircone est une substance blanche, pulvérulente, insoluble dans l'eau, insipide, se dissolvant facilement dans les acides, quand elle n'a pas été calcinée ; mais, lorsqu'on lui a fait subir la chaleur du rouge-blanc, elle se comporte comme l'alumine : les acides même les plus forts sont alors presque sans action sur elle, excepté l'acide sulfurique concentré ; sa dureté devient en même temps assez grande pour qu'elle puisse rayer le verre. Sa dentité est 4,3. Au moment où en la calcinant elle commence à rougir, elle projette une vive lumière ; ce phénomène se produit sur quelques autres oxydes dans les mêmes circonstances.

On extrait cette base des zircons naturels ; on les chauffe au rouge ;

Digitized by Google

on projette dans l'eau ceux qui sont devenus incolores, parce qu'ils ne contiennent pas d'oxyde de fer; on les réduit alors facilement en poudre impalpable, que l'on sépare au moyen de la lévigation; le procédé est du même genre que celui qui a été donné pour le traitement des argiles; mais comme la matière doit être attaquée par la potasse ou la soude caustique qui attaquent la platine, il faut commencer par fondre dans le creuset une certaine quantité de carbonate de potasse. Lorsqu'il est parfaitement fondu, on retire ce creuset du feu, et l'on étale le sel fondu autour des parois jusqu'à la moitié de la hauteur; puis, quand la matière est solidifiée, on y introduit le zircon en poudre avec $2\frac{1}{2}$ fois son poids de potasse caustique, et l'on chauffe au rouge sombre, suffisant pour fondre la potasse caustique, mais non le carbonate; la réaction s'opère à cette température, après une demi-heure, temps suffisant pour qu'elle soit presque achevée : on élève la chaleur au rouge-blanc pendant cinq quarts d'heure, sans crainte de voir la potasse altérer le creuset, puisqu'elle est combinée presque entièrement avec la silice, et que la grande quantité de carbonate le protége d'ailleurs par son mélange; car il est fondu avec toute la masse. On retire alors du feu; on étale la masse le long des parois du creuset, que l'on plonge en partie dans l'eau pour brusquer la solidification : la matière se détache alors facilement du creuset; on la traite par l'acide chlorhydrique étendu d'eau; on évapore presque à siccité; on reprend par l'eau et l'on filtre pour séparer la silice : on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution; et la zircone se précipite à l'état d'hydrate gélatineux.

Lorsque les zircons contiennent de l'oxyde de fer, le précipité retient les deux oxydes; après les avoir lavés par décantation seulement, on ajoute de l'acide tartrique en quantité suffisante pour les dissoudre : cet acide forme avec ces bases des sels que l'ammoniaque ne décompose pas; on met alors la dissolution dans un flacon, et l'on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite le fer à l'état de sulfure. Le flacon doit être presque entièrement plein : on le bouche hermétiquement pour laisser déposer le sulfure de fer dans un endroit chaud. Lorsque la dissolution est éclaircie, on la décante seule sur un filtre; on évapore à siccité; puis on calcine dans un creuset ouvert pour brûler l'acide tartrique; la glucine reste alors en poudre blanche.

M. Berthier a indiqué un procédé plus simple; il traite directement dans un flacon la dissolution chlorhydrique des deux oxydes, séparés de la silice, par un mélange d'ammoniaque et de sulfhy

Digitized by Google

drate d'ammoniaque, qui donne un précipité de zircone et de sulfure de fer; puis il y ajoute de l'acide sulfureux, qui dissout immédiatement le sulfure de fer seul et laisse la zircone pure et blanche.

La zircone est composée de :

Zirconium.	73,69
Oxygène.	26,31
	100,00

L'hydrate est un peu soluble dans le carbonate d'ammoniaque. C'est pourquoi, après avoir précipité cette base par cet alcali caustique, il faut filtrer rapidement pour éviter que l'ammoniaque, en absorbant l'acide carbonique de l'air, ne puisse en dissoudre une petite quantité, si c'est une analyse. Cet hydrate contient 1 $\frac{1}{3}$ équivalent d'eau, ou 12,89 pour 100 : la formule est 2 ZrO, 3 HO.

CARACTÈRES DES SELS DE ZIRCONE.

Les sels de zircone ont une saveur franchement astringente. La potasse, la soude et l'ammoniaque en précipitent la zircone, qui n'est pas soluble dans un excès de réactif. Les carbonates de ces alcalis la précipitent aussi; mais le précipité est un peu soluble dans un excès de ces dissolutions.

Le caractère distinctif le plus marqué est la réaction d'une dissolution saturée de sulfate de potasse neutre sur les dissolutions concentrées de ces sels; le sulfate de potasse devient acide, et la zircone se précipite à l'état de sel basique, cet oxyde ayant une tendance particulière à produire des sels basiques.

Les sulfures alcalins la précipitent comme l'alumine à l'état d'oxyde; l'acide sulfhydrique se dégage.

L'infusion de noix de galle la précipite en jaune.

Le ferrocyanure de potassium ne la précipite pas : ce caractère peut servir à séparer cette base du sesquioxyde de fer.

Le tartrate de zircone n'est pas précipité par les alcalis, ni leurs carbonates.

NITRATE DE ZIRCONE.

Ce sel est très-soluble, en évaporant la dissolution elle se prend en masse gommeuse. Si l'on ajoute un excès d'acide on obtient un sel cristallin qui, à la température de + 100°, perd de l'eau et de l'acide, et se transforme enfin en sel basique : le sel neutre a pour for-

Digitized by Google

mule : $Zr^2O^3, 3NO^5$. Le sel basique que nous venons de citer a pour formule : Zr^2O^3, NO^5, en faisant digérer la dissolution de ce dernier avec un excès d'hydrate de zircone et filtrant : si l'on étend d'eau et que l'on fasse bouillir la dissolution, la liqueur abandonne un produit gélatineux dont la formule est, $2\ Zr^2O^3, +NO^5$.

CHLORURE DE ZIRCONIUM.

Le chlorure neutre de zirconium Zn^2Cl^3 peut être obtenu directement ou par l'action du gaz chlore sec sur un mélange de zircone et de charbon; il est incolore, non volatil, soluble dans l'eau, dans l'alcool, lorsqu'il est cristallisé; on l'obtient ainsi sous forme de prismes en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique.

On connaît deux chlorures basiques, l'un a pour formule $2\ Zr^2\ Cl^3 + Zr^2O^3$, qui est cristallisable et contient 24 équivalents, ou 42,5 pour 100 d'eau : ces cristaux s'effleurissent à l'air; leur dissolution évaporée au bain-marie se prend en masse gommeuse dont la dissolution a la propriété de coaguler la gélatine.

Les cristaux du sel précédent étant chauffés, quand ils sont effleuris, jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager de l'acide chlorhydrique, il devient anhydre, et a pour formule, $Zr^2Cl^3 + 2\ Zr^2O^3$. Le chlorure neutre est composé de :

Zirconium.	38,68
Chlore.	61,32
	100,00

FLUORURE DE ZIRCONIUM.

Ce sel peut cristalliser; on l'obtient en traitant l'hydrate de zircone par l'acide fluorhydrique, et en évaporant la liqueur neutre filtrée au bain-marie; les cristaux traités par l'eau se décomposent en sel basique insoluble et sel acide qui reste en dissolution; cette dernière abandonne une partie de la zircone par l'ébullition; il reste un fluorure plus acide. Il se combine en deux proportions avec le fluorure de potassium.

SILICO-FLUORURE DE ZIRCONIUM.

On obtient ce sel directement; il est soluble, cristallisable; ses cristaux ont un éclat nacré; sa dissolution est décomposée en partie par l'ébullition.

Digitized by Google

SULFATE DE ZIRCONE, $Zr^2O^3,3SO^3$ = 211,2 ou 2640.

Le sulfate neutre de zircone est lentement soluble à froid, et très-facilement à chaud. On l'obtient seulement en masse gommeuse par l'évaporation; mais, si l'on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, il peut cristalliser sans former cependant un sulfate acide. Ce sel peut facilement servir à distinguer le zircone de l'alumine, dont elle présente d'ailleurs quelques caractères, en ce que, si on le mêle avec une dissolution concentrée de sulfate de potasse, on n'obtient pas un sel analogue à l'alun, mais du bisulfate de potasse et un sous-sulfate de zircone.

On a obtenu les sulfates bi et tribasiques.

CARBONATE DE ZIRCONE.

M. Hermann a décrit un carbonate de zircone dont la formule serait $2\,Zr^2O^3 + CO^2 + 6\,HO$; cependant les sels de zircone traités par les sulfures alcalins donnent de l'hydrate de zircone et non du sulfure de zirconium. Il est probable que la zircone ne doit pas retenir plus facilement l'acide carbonique que l'acide sulfhydrique, et que cette base se comporte comme l'alumine; il est très-possible que le produit auquel on a attribué cette composition ne soit qu'un mélange d'hydrate de zircone et d'une certaine proportion de bicarbonate alcalin.

PHOSPHATE DE ZIRCONE, $2\,Zr^2O^3 + 3\,Po^5$.

Ce sel est insoluble dans l'eau, et s'obtient par double décomposition en traitant la dissolution du chlorure de zirconium par le phosphate de soude; le précipité, qui est gélatineux, devient compacte en se desséchant.

THORIUM, ou THORINIUM, Th = 59,6 ou 744,9.

Le thorium a été découvert par Berzélius dans un minéral nommé *thorite*, où il est à l'état de silicate. On le trouve dans l'île de Lövön en Norwége. Ce métal s'obtient, comme les précédents, en décomposant son chlorure ou le fluorure double de thorium et de potassium par le potassium ou le sodium. La réaction ayant lieu

Digitized by Google

sans un fort dégagement de chaleur, on peut opérer dans un tube de verre. Lorsque la réaction est terminée on laisse refroidir, et l'on traite par l'eau pour dissoudre le sel de potasse; le métal se dépose sous forme d'une poudre gris de plomb, qui ne décompose pas l'eau même à la température de l'ébullition; chauffé au contact de l'air, il brûle avant la chaleur rouge; la masse entière jette un vif éclat; il reste une masse blanche, qui est l'oxyde. Les acides sulfurique et nitrique le dissolvent avec dégagement d'hydrogène; mais bientôt après l'action cesse, et le métal semble alors inattaquable par ces acides : cette propriété permet de le séparer de l'oxyde qui pourrait y être mêlé. On ne doit pas cependant le laisser longtemps en contact avec ces acides, parce qu'il finit par s'y dissoudre entièrement : l'acide chlorhydrique le dissout lentement à froid, et très-rapidement à chaud avec dégagement d'hydrogène.

OXYDE DE THORIUM, ou THORINE, ThO = 67,6 ou 844,9.

Cet oxyde se trouve à l'état de silicate dans la *thorite*, qui en contient 57 pour 100. On l'a trouvé depuis dans deux autres minéraux, le *phyrochlore*, qui accompagne souvent la thorite à Lövön, et que l'on trouve aussi à Miask dans l'Oural, avec une autre espèce nommée *monazite*, qui contient également de la thorine.

Lorsque cet oxyde est pur, il est parfaitement blanc; pour peu qu'il contienne d'oxyde de manganèse, il est coloré en jaune; sa densité est 9,402. C'est le plus pesant des oxydes terreux ; exposé à l'air, quand il est à l'état d'hydrate, il absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, et, pour le dessécher, il faut agir dans le vide sec; à l'état d'hydrate, il se dissout facilement dans les acides; quand il est desséché à froid, il s'y dissout difficilement, et, quand il a été calciné, il est tout à fait insoluble, si ce n'est dans l'acide sulfurique; calciné avec les alcalis caustiques ou carbonatés, il ne devient pas plus soluble dans les acides.

La thorine présente au chalumeau un caractère qui la distingue des oxydes de glucium, de zirconium et d'yttrium, quand on la chauffe avec du borax ou du phosphate de soude et d'ammoniaque ; si l'on emploie peu de thorine, on obtient une perle transparente qui ne devient pas opaque au *flamber ;* avec la glucine, la zircone et l'yttria, la perle devient plus opaque.

Lorsqu'on veut obtenir la thorine, on traite la thorite, réduite

Digitized by Google

en poudre impalpable, par l'acide chlorhydrique, dans lequel on la laisse en digestion; il y a dégagement de chlore, la dissolution se prend en gelée que l'on dessèche au bain-marie; on traite par l'eau, et l'on filtre pour séparer la silice : la dissolution contient des chlorures de thorium, de manganèse, de fer, d'uranium, d'étain et de plomb. On sépare ces deux derniers métaux au moyen d'un courant de gaz sulfhydrique, qui les précipite à l'état de sulfures que l'on sépare au moyen d'une nouvelle filtration. La liqueur est mise en ébullition jusqu'à ce que l'on ne sente plus de dégagement d'acide sulfhydrique : on y ajoute alors un excès d'ammoniaque caustique, qui précipite ensemble les oxydes de thorium, de manganèse, de fer et d'uranium; on lave ce précipité, et on le dissout, sans le sécher, dans l'acide sulfurique étendu d'eau, puis on concentre la liqueur : pendant l'évaporation il se forme un dépôt volumineux blanc, qui est le sulfate de thorine, sel qui est presque insoluble dans l'eau à la température de l'ébullition; on décante l'eau mère, et l'on jette le dépôt sur un filtre pour le laver avec de l'eau bouillante : le précipité séché, puis chauffé au rouge, laisse la thorine pure.

Les eaux de lavage sont réunies à l'eau mère décantée; on concentre la liqueur, à laquelle on ajoute du sulfate de potasse en excès : il se forme un sulfate double de thorine et de potasse, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse; on le reçoit sur un filtre, on le lave avec une dissolution de sulfate de potasse pour le dissoudre ensuite dans l'eau distillée, puis on précipite la thorine par l'ammoniaque. Souvent elle contient un peu d'oxyde de manganèse, qui la colore en jaune quand on la calcine; il faut, dans ce cas, la dissoudre dans l'acide sulfurique, pour la séparer de nouveau par l'ébullition.

Cet oxyde est le seul que l'on ait formé jusqu'ici avec le thorium. Il est composé de :

Thorium.	88,26
Oxygène.	11,74
	100,00

CARACTÈRE DES SELS DE THORIUM.

Les sels de thorine sont incolores; ils ont une saveur astringente.

La potasse, la soude et l'ammoniaque y produisent un précipité gélatineux, insoluble dans un excès du réactif : ce qui la distingue

Digitized by Google

de l'alumine et de la glucine. L'ammoniaque produit ce précipité même dans les dissolutions acides; ce qui distingue cette base de la magnésie.

Les carbonates alcalins y produisent aussi un précipité blanc, soluble dans un excès de ces réactifs, surtout lorsqu'ils sont en dissolution concentrée.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité blanc d'oxyde hydraté.

Le ferrocyanure jaune de potassium les précipite en blanc, ce qu'il ne fait pas avec les sels de zircone.

Le chromate neutre de potasse les précipite en jaune clair.

L'acide oxalique précipite la thorine, même quand les sels ont un excès d'acide : ce caractère pourrait la faire confondre avec la chaux, mais elle en diffère par le précipité que produisent l'ammoniaque et le sulfhydrate de cette base.

Le peu de solubilité du sulfate de thorine à la température de l'ébullition est un caractère qui distingue cette base de toutes les autres, ainsi que l'insolubilité du sulfate double qu'elle forme avec la potasse, dans une solution saturée de sulfate de potasse.

Les sels de thorine ont une tendance à produire des sels basiques; les seuls que nous décrirons sont le chlorure et le sulfate : cette base est trop peu importante, à cause de sa rareté, pour que nous donnions plus de détails sur ses combinaisons.

CHLORURE DE THORIUM, ThCl 95 ou 1188,1.

Le chlorure anhydre peut être obtenu de la même manière que celui d'alumine; il est un peu volatil. Pendant sa préparation, les vapeurs se condensent dans la partie froide du tube de porcelaine dans lequel on fait l'opération; il est en masse blanche en apparence fondue; la cassure en est cristalline; si l'on chauffe ce chlorure lentement, il se sublime, et les vapeurs, en se solidifiant, forment une masse de cristaux blancs brillants. Traité par l'eau, il se combine avec elle en se dissolvant avec production de chaleur; lorsqu'il est combiné avec l'eau, on ne peut l'en séparer sans qu'il se décompose comme le chlorure d'aluminium : il y a production d'oxyde de thorium et d'acide chlorhydrique aux dépens des éléments de l'eau.

Le chlorure neutre hydraté est très-soluble dans l'eau, et ne peut cristalliser; si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la disso-

Digitized by Google

lution concentrée, elle se prend presque en masse composée d'aiguilles qui rayonnent du centre à la circonférence : ces cristaux sont neutres, l'acide reste dans l'eau mère; ils sont déliquescents, très-solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. La dissolution du chlorure de thorium peut dissoudre de l'oxyde, et produire ainsi divers chlorures basiques qui n'ont pas été examinés. Le chlorure de thorium est composé de :

Thorium.	62,24
Chlore.	37,76
	100,00

SULFATE DE THORINE, ThO,So^3 = 107,5 ou 1344,9.

Le sulfate de thorine est presque insoluble à chaud dans l'eau pure; il est insoluble, à froid comme à chaud, dans une eau saturée de sulfate de potasse; il est également insoluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse ne cristallise pas; mais, si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique, et que l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux rhomboédriques qui contiennent 5 équivalents ou 29 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau : ces cristaux sont inaltérables à l'air, quand la température ne dépasse pas celle de + 15°; mais, au delà ils perdent leur transparence, deviennent laiteux et abandonnent 3 équivalents d'eau; chauffés à + 60°, ils perdent leur eau en totalité. Ces cristaux, quoique très-solubles dans l'eau, ne s'y dissolvent qu'avec une extrême lenteur, car il faut quelquefois des mois pour que l'eau s'en sature; sa solubilité décroît en même temps que la température s'élève : le dépôt qui se forme se redissout ensuite à mesure que le refroidissement s'opère. Lorsqu'on concentre une dissolution de sulfate de lithine par la chaleur, le sel se dépose en masse volumineuse, d'un blanc laiteux, floconneuse, composée de cristaux d'une ténuité extrême, que l'on peut laver à l'eau bouillante.

Pour préparer ce sel avec la thorine qui a été calcinée, il faut la réduire en poudre très-fine, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau; au bout de quelques heures la réaction est achevée, on chauffe pour chasser l'excès d'acide; le sel se réduit en poudre, qui se dissout à froid beaucoup plus facilement que les cristaux, bien que quelquefois ce ne soit pas instantanément.

Digitized by Google

On a obtenu plusieurs sulfates basiques dont on n'a pas déterminé la composition. Le sulfate neutre anhydre est composé de :

Thorine.	62,79
Acide sulfurique.	37,21
	100,00

Le sulfate de thorine se combine à équivalents égaux avec le sulfate de potasse ; ce sulfate double est plus soluble à chaud qu'à froid. Berzélius l'a obtenu en cristaux qui étaient des prismes rectangulaires groupés en croix. On l'obtient très-facilement en suspendant une croûte cristalline de sulfate de potasse dans une dissolution de sulfate de thorine ; le sulfate double se précipite au fond et le long des parois du vase, lorsque la liqueur est saturée de sulfate de potasse, qui ne peut se dissoudre. Lorsqu'on fait bouillir longtemps une dissolution de ce sel double, elle se trouble; par suite de sa décomposition, il se forme du bisulfate de potasse et un sous-sulfate de thorine, mais une partie du sel seulement se décompose. Le sulfate double de potasse et de zircone se décompose totalement en donnant, comme on l'a vu, du bisulfate de potasse, mais de la zircone libre. Il est insoluble dans l'alcool. Les cristaux sont composés de :

Potasse.	23,138
Thorine.	33,139
Acide sulfurique. . .	39,312
Eau.	4,412
	100,000

SILICATE DE THORINE, THORITE.

Ce silicate est le seul minéral d'où l'on retire la thorine par le procédé que nous avons décrit. Il est amorphe, vitreux ; sa cassure est brillante; il est noir; sa densité est 4,8; il est assez dur pour rayer le verre : quand on le chauffe il devient jaune. Berzélius, qui en a fait l'analyse, lui a trouvé la composition suivante :

Silice.	18,90
Lithine.	57,91
Chaux.	2,58
Oxyde de fer.	3,40
Oxyde de magnanèse. . .	2,39
Oxyde d'uranium.	1,57

Digitized by Google

Oxyde de plomb.	0,86
— d'étain.	0,01
Potasse.	0,14
Soude.	0,09
Alumine.	0,06
Eau.	9,44

On voit par cette analyse que c'est un silicate hydraté de lithine : tous les autres oxydes y sont peut-être à l'état de silicates, mais ne doivent pas faire partie essentielle de cette substance, et y sont seulement accidenteles.

YTTRIUM. Y = 32,2 ou 402,5. **ERBIUM ET TERBIUM.**

Ce métal, à peine connu, s'obtient, comme le précédent, en traitant le chlorure anhydre par le potassium. On ne l'a pas encore obtenu avec certitude à l'état de pureté ; il est toujours accompagné de deux autres métaux, l'*erbium* et le *terbium* : il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire ; mais, chauffé à une température un peu élevée, il brûle vivement. Il se trouve dans plusieurs espèces minérales, qui toutes se rencontrent en Suède et en Norwège, et que l'on nomme *gadolinite*, *orthite* et *yttrotantalite*.

L'yttrium a été découvert par Berzélius ; l'erbium et le terbium, par M. Mosander, en 1843.

OXYDE D'YTTRIUM, YTTRIA, YO = 40,2 ou 502,5.

On ne connaît que cet oxyde de l'yttrium : anhydre, il est coloré en jaune quand il n'est pas parfaitement pur ; mais, quand il est absolument séparé des oxydes d'erbium et de terbium, il est parfaitement blanc. Sa densité est 4,842 ; il forme un hydrate lorsqu'on l'obtient par précipitation. Cet hydrate est incolore, volumineux, gélatineux quand il est sur le filtre. Si l'on place cet oxyde hydraté sur un papier rouge, il est ramené au bleu ; c'est donc une base énergique : au contact de l'air il absorbe l'acide carbonique, qu'il retient assez fortement pour qu'on soit forcé de le chauffer à une forte chaleur rouge pour le dégager entièrement.

Ces trois métaux se trouvent toujours réunis. En décrivant la

Digitized by Google

méthode que l'on suit pour les extraire et les séparer, nous passerons nécessairement en revue leurs propriétés, puisque c'est sur leur différences que l'on se fonde pour les séparer, autant que possible au moins; car jusqu'ici on n'est pas certain d'être arrivé au point de les avoir séparément d'une pureté absolue.

C'est ordinairement de la gadolinite que l'on retire ces oxydes. Ce minéral, qui fut découvert par Gadolin en 1794, est réduit en poudre impalpable que l'on traite par l'eau régale, laquelle dissout seulement une partie des composants; on maintient l'ébullition jusqu'à ce que la partie insoluble soit devenue incolore : on évapore à siccité dans une capsule au bain-marie, afin de rendre la silice insoluble; on reprend par l'eau et l'on filtre. La liqueur est traitée par l'oxalate d'ammoniaque tant qu'il y a précipitation : le dépôt est composé d'oxalates, d'yttria, d'erbine, de terbine, de cérium, de lanthane, de manganèse et de chaux; ce minéral contient un peu de glucine, qui reste en dissolution avec l'oxyde de fer.

Ce dépôt, filtré et lavé, est calciné; on dissout ensuite le mélange d'oxydes dans l'acide chlorhydrique, pour traiter la liqueur par une dissolution saturée de sulfate de potasse, qui produit un précipité blanc, lequel cesse bientôt, parce qu'une partie du sulfate a été employée à produire des sulfates doubles, et la dissolution n'est plus saturée; pour la rétablir on suspend à sa surface une croûte cristalline de sulfate de potasse qui sature de nouveau la liqueur, et achève la précipitation des sulfates doubles de cérium et de lanthane qui n'y sont pas solubles : on filtre de nouveau pour les séparer. La liqueur ne contient plus que les oxydes d'yttrium, d'erbium, de terbium, de manganèse et des traces de sulfate de chaux; on y ajoute de l'oxalate de potasse, qui donne un précipité facile à laver; tandis que, si l'on traite par la potasse, le précipité gélatineux ne se lave que difficilement : ce précipité contient des oxalates doubles d'yttria, erbine, terbine et potasse; de plus, un peu d'oxalate de chaux. On décompose par la chaleur, on lave pour dissoudre la potasse, et l'on dissout dans l'acide nitrique; le mélange de nitrates, évaporé à siccité au bain de sable, y est ensuite chauffé au point de fondre la masse de la fusion ignée, jusqu'à ce que le nitrate de manganèse soit entièrement décomposé; en traitant par l'eau, on sépare l'oxyde de manganèse par filtration.

La chaux qui se trouve dans la dissolution n'étant pas précipitable par l'ammoniaque caustique, on ajoute de l'ammoniaque parfaitement pure en excès, et, après avoir ajouté de l'eau bouillante, on

Digitized by Google

jette sur un filtre qui retient seulement les oxydes d'yttrium, erbium et terbium, dont le mélange était pris pour de l'yttria pure avant la découverte des deux derniers métaux, dont la séparation est très-difficilement obtenue d'une manière complète : on est même presque certain de n'avoir pas encore obtenu l'erbine sans terbine, et réciproquement.

M. Mosander, qui a découvert ces métaux, arrive à leur séparation de la manière suivante : on ajoute un peu d'acide sulfurique à la dissolution du mélange des trois sels; puis on y verse goutte à goutte une dissolution de bioxalate de potasse, tant que le précipité qui se forme se redissout; on cesse dès que l'on s'aperçoit qu'il ne se dissout plus. La liqueur est alors abandonnée au repos, pendant lequel le précipité se reforme peu à peu et augmente graduellement : lorsqu'il est terminé, on le reçoit sur un filtre.

On recommence l'addition du bioxalate de potasse dans la liqueur filtrée, en quantité égale à celle qui a été employée pour la première précipitation. Une nouvelle filtration donne lieu à un traitement semblable pour la liqueur filtrée; on peut fractionner encore. Le premier précipité, étant calciné, prend une couleur jaune très-foncée; le second est jaune clair; le dernier, qui contient l'yttria sensiblement pure, est incolore.

On peut les séparer de même en fractionnant le précipité que l'on obtient en versant de l'ammoniaque pure dans la dissolution des nitrates de ces bases : l'erbine est précipitée la première, puis la terbine, enfin l'yttria. Ces modes de séparation sont fondés sur les affinités différentes de ces bases pour les acides : l'erbine est la moins énergique; l'yttria, celle qui l'est le plus.

Ces trois noms ont été tirés du nom de Ytterby, localité dans laquelle la gadolinite fut découverte.

La rareté des minéraux qui contiennent ces métaux rend difficiles, au moins en France, les recherches qui seraient nécessaires pour arriver à caractériser d'une manière convenable les différences que doivent présenter ces trois bases par quelques points mieux tranchés que leur plus ou moins d'affinité pour les acides : aussi les caractères que nous allons citer appartiennent-ils plutôt aux sels mêlés de ces trois bases qu'à ceux d'yttria pure.

On trouve aux sels d'yttria une saveur sucrée, puis astringente, et la même saveur à ceux de terbine; mais il est très-possible que cette saveur soit due seulement à ce que ces deux bases, plus voisines par leurs affinités, ne sont jamais parfaitement séparées : on a vu que

Digitized by Google

pendant longtemps, par une raison semblable, on avait attribué au tellure des propriétés du sélénium.

Les sels d'yttria ont souvent une couleur rouge violacé, qui doit être due à la présence d'une petite proportion d'oxyde de manganèse.

La potasse, la soude et l'ammoniaque précipitent ces sels en blanc; le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent un précipité semblable, soluble dans un très-grand excès de réactif.

Les sulfures alcalins donnent un précipité d'oxyde.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

L'acide oxalique donne un précipité blanc, aussi insoluble que l'oxalate de chaux, même dans un excès d'acide.

NITRATE D'YTTRIA.

Ce sel est déliquescent; on peut cependant l'obtenir en cristaux volumineux en abandonnant pendant un certain temps sa dissolution concentrée : si on l'évapore un peu trop, le sel se prend en masse gommeuse.

CHLORURE D'YTTRIUM.

On l'obtient anhydre en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur un mélange d'yttria et de charbon. Ce chlorure n'étant pas volatil, et la plupart des chlorures des autres métaux l'étant plus ou moins facilement, si l'yttria n'est pas pure les chlorures des autres métaux sont séparés par la volatilisation; le chlorure d'yttrium se dissout dans l'eau avec production de chaleur; la dissolution donne, par la concentration, sous une cloche garnie de chaux, des cristaux incolores; il faut que la dissolution contienne un excès d'acide; si l'on évapore au moyen de la chaleur, le sel se prend en masse gommeuse : on ne peut lui faire perdre son eau sans le décomposer en acide chlorhydrique et oxyde d'yttrium. Les cristaux sont déliquescents.

SULFATE D'YTTRIA.

Le sulfate d'yttria est soluble dans l'eau, mais la dissolution s'opère si lentement que l'on pourrait le croire insoluble ; il cristallise, les cristaux sont presque toujours colorés en rose, probablement par un peu d'oxyde de manganèse ; ces cristaux exposés à une tem-

Digitized by Google

pérature de + 40°, s'effleurissent sans changer de forme; ils perdent seulement leur transparence : si l'on chauffe un peu fortement, une partie de l'acide se dégage, et l'on obtient un sel basique qui n'est pas soluble; à la température rouge, le sel est entièrement décomposé : il ne reste que de l'yttria. Le sel est moins soluble quand on ajoute un peu d'acide à la dissolution. Il forme avec le sulfate de potasse un sulfate double. 100 parties d'eau en dissolvent 6,25 à la température ordinaire; il est beaucoup plus soluble lorsqu'on ajoute à l'eau un sel d'ammoniaque : on se sert de cette propriété pour séparer l'yttria des oxydes de cérium et de lanthane.

PHOSPHATES D'YTTRIA.

Ces phosphates sont insolubles et s'obtiennent facilement par double décomposition. On a trouvé le phosphate $(YO)^3, PO^5$ en cristaux à Lindesness en Norwége : ce minéral est insoluble dans les acides; le même phosphate artificiel ne s'y dissout pas davantage, quand il a été chauffé au rouge.

SILICATES D'YTTRIA, GADOLINITE.

Ce minéral, qui se rencontre dans les pegmatites, n'a encore été trouvé qu'en Suède, aux environs de Fahlun et à Ytterby : c'est du nom de cette dernière localité que l'on a tiré ceux des trois métaux qui constituaient ce que l'on prenait jadis pour de l'yttrium pur. C'est une matière noire, brune ou jaunâtre, souvent compacte et alors vitreuse, très-rarement cristallisée en prismes rhomboïdaux obliques. Sa densité est 4,23; elle est assez dure pour rayer le verre; au chalumeau elle fond, sans addition, en émail noir, et se laisse assez facilement attaquer par les acides.

La silicate d'yttria, qui constitue essentiellement ce minéral, est souvent mêlé avec des proportions différentes d'un silicate de cérium : ce qui a fait trouver des résultats très-différents dans les analyses qui en ont été faites par Berzélius. La gadolinite du Koraf lui a donné :

Silice.	29,20
Yttria, etc.	47,62
Oxyde de fer.	8,30
Chaux.	3,47
Oxyde de cérium, etc.	3,40

Digitized by Google

Oxyde de manganèse.	1,42
Glucine.	1,70
Eau.	5,20
	100,91

La gadolinite de Fimbo et celle de Brodbo contiennent de 45 à 46 pour 100 d'yttria, et 17 à 18 d'oxyde de cérium.

CÉRIUM. Ce = 47,3 ou 591,25. **LANTHANE**, La = 47 ou 587,5, **DIDYME.** = 49,6 ou 620.

Ces trois métaux sont réunis dans les mêmes minéraux comme le sont les trois métaux précédents; de même que ces derniers, leurs propriétés chimiques ont la plus grande ressemblance, et leur séparation absolue est très-difficile.

Le cérium, le plus anciennement connu des trois, a été découvert presque en même temps, en 1803, par Klaproth, d'une part, et Berzélius et Hisinger, de l'autre. On l'a d'abord trouvé dans un minéral très-pesant, que l'on a nommé *cérite;* mais depuis on l'a rencontré dans l'*yttro-cérite,* le *fluorure de cérium,* la *gadolinite,* l'*orthite*, etc. : dans tous ces minéraux, il est accompagné de lanthane et de didyme, dont les proportions relatives ne sont pas les mêmes dans toutes ces espèces. Les deux métaux qui accompagnent le cérium ont été découverts, en 1839, par M. Mosander.

Ces métaux ne peuvent être obtenus qu'en faisant agir le potassium ou le sodium sur leurs chlorures anhydres; leurs oxydes semblent presque irréductibles par la pile dans les conditions ordinaires. Lorsqu'on décompose par la chaleur un sel de cérium à acide organique, ce n'est pas le métal que l'on obtient, mais un carbure métallique; on obtient le même résultat en chauffant à une haute température un mélange d'oxyde de cérium, de charbon et d'huile.

Le cérium, tel qu'on l'obtient par l'action du potassium sur le chlorure, est en poudre, d'un brun foncé, qui, sous le brunissoir, prend l'éclat métallique et une couleur gris foncé. Cependant M. Mosander pense qu'il est rouge, parce que, si on l'obtient mêlé de sel basique, la masse présente cette couleur qui diminue graduellement jusqu'à ce que l'on ait dissout tout le métal; le sous-sel qui reste est blanc.

Ce métal s'oxyde facilement à l'air humide, et répand alors une

Digitized by Google

odeur désagréable d'hydrogène impur : il décompose l'eau même à froid, mais plus facilement à chaud, avec dégagement d'hydrogène.

PROTOXYDE DE CÉRIUM, $CeO = 55$ ou $687,5$.

Le cérium peut former deux oxydes : le protoxyde est une base bien caractérisée ; le sesquioxyde, au contraire, ne se combine que très-difficilement avec les acides. Le protoxyde de cérium est blanc, mais il ne tarde pas à prendre au contact de l'air une couleur jaune, produite par la formation du sesquioxyde : on n'est pas parvenu à l'obtenir libre et anhydre, car, si l'on veut décomposer le carbonate en vase clos, son affinité pour l'oxygène est si grande qu'il décompose une partie de l'acide carbonique pour passer à l'état de sesquioxyde, et le gaz qui se dégage est un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; l'oxyde qui reste est un mélange de proto et de sesquioxyde de cérium. On n'a pas examiné si ce produit était à proportions définies, comme la combinaison de proto et de sesquioxyde de fer qui constitue l'oxyde magnétique : ce qui lui donnerait la formule $Ce^3 O^4$.

On retire l'oxyde de cérium de la cérite ; ce minéral est un silicate auquel M. Hisinger a trouvé la composition suivante :

Oxydes de cérium, lanthane et didyme. . . .	68,60
Silice.	18,00
Sesquioxyde de fer.	2,00
Chaux.	1,25
Eau.	9,50
	99,35

On traite le minéral pulvérisé par l'eau régale ; on évapore à siccité pour reprendre par l'eau et séparer la silice par filtration ; on n'ajoute pas d'acide, afin de pouvoir précipiter l'oxyde de fer par le benzoate d'ammoniaque ; cette précipitation faite, on filtre et l'on ajoute de l'ammoniaque pure, qui précipite les trois oxydes de cérium, de lanthane et de didyme, et laisse la chaux. C'est ce mélange qui sert à obtenir séparément les trois oxydes. Cette séparation est en grande partie fondée sur ce que l'oxyde de cérium seul est susceptible de former un sesquioxyde moins basique. Le protoxyde de cérium est composé de :

Cérium.	86
Oxygène.	14
	100

Digitized by Google

SESQUIOXYDE DE CÉRIUM, Ce^2O^3 = 118 ou 1482,5.

Cet oxyde est jaune foncé quand il est anhydre, et rouge brique quand il est calciné; à l'état d'hydrate, il est d'un jaune un peu clair; lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore : les acides concentrés le dissolvent facilement. Le meilleur moyen de l'obtenir pur consiste à décomposer le nitrate par la chaleur; quand on fait passer un courant de gaz chlore à travers la dissolution d'un sel de protoxyde, il se forme bien du sesquioxyde, mais une partie seulement subit la suroxydation, et le précipité que l'on obtient en décomposant le sel par une dissolution de potasse est toujours un mélange des deux oxydes.

SÉPARATION DES OXYDES DE CÉRIUM, LANTHANE ET DIDYME.

Le mélange de ces trois oxydes, retirés ensemble de la cérite, en dissolution dans l'acide chlorhydrique, sont précipités au moyen de la potasse caustique; on laisse déposer le précipité, on décante la liqueur claire, et l'on ajoute au précipité une nouvelle quantité de potasse caustique en dissolution concentrée; on y fait passer un courant de gaz chlore, et l'on agite pendant l'opération, que l'on fait durer jusqu'à ce que la potasse soit complétement saturée. Le cérium passe en grande partie à l'état de sesquioxyde qui se dépose; la liqueur retient les oxydes de lanthane et de didyme, ainsi que la petite quantité de cérium qui est resté à l'état de protoxyde, les trois métaux s'y trouvent à l'état de chlorures et d'hypochlorites.

Le sesquioxyde de cérium déposé est d'un jaune pur; on décante la liqueur claire, et l'on introduit l'oxyde dans un flacon que l'on remplit d'eau de chlore et que l'on bouche. On laisse la matière en digestion pendant un jour, pour dissoudre les oxydes étrangers au sesquioxyde de cérium qui auraient pu être précipités par entraînement, puis on le lave; lorsqu'on le calcine, il prend une belle couleur jaune-citron.

On sépare le protoxyde de cérium qui est resté avec les oxydes de lanthane et de didyme, en le précipitant de nouveau et recommençant la même opération plusieurs fois par le même procédé; on voit que de cette manière on obtient l'oxyde de cérium pur, mais qu'il en reste toujours une fraction mêlée aux deux autres oxydes : en renouvelant l'opération plusieurs fois, la quantité qui reste devient presque insignifiante.

Digitized by Google

La séparation des deux autres oxydes se fait en les précipitant de la dissolution chlorée au moyen de la potasse caustique dont on met un léger excès; on lave parfaitement le précipité pour le dissoudre dans l'acide sulfurique; on évapore la dissolution en ménageant la chaleur, que l'on augmente assez à la fin pour chasser l'excès d'acide et rendre les sulfates anhydres.

Dans cet état ils sont très-facilement solubles dans l'eau; mais il ne faut pas que, pendant que la dissolution s'opère, la température dépasse + 10°; comme elle s'élève, pendant la dissolution, par la combinaison du sel anhydre avec l'eau, il ne faut ajouter le sel que par petites portions, et plonger le vase dans lequel on opère dans de l'eau mêlée de glace : dès que la dissolution est achevée, on chauffe au bain-marie à + 40°, température à laquelle le sulfate de lanthane, n'étant plus soluble, se dépose en poudre cristalline, couleur d'améthyste due à la présence d'un peu de sulfate de didyme. On décante la liqueur, on lave le dépôt avec de l'eau chauffée à + 40°, puis on le dessèche pour le dissoudre à froid comme la première fois, et quand la dissolution est achevée, on chauffe de nouveau à + 40° pour séparer le sulfate de lanthane; on continue de la même manière jusqu'à ce que le sel que l'on sépare ainsi soit d'un blanc parfait : c'est alors du sulfate de lanthane pur. Ce sel, dissous dans l'eau froide, est traité par une dissolution de carbonate d'ammoniaque ; on précipite ainsi du carbonate de lanthane, qui, filtré, lavé et calciné, devrait être parfaitement blanc, mais il a presque toujours une teinte légèrement rougeâtre, qui est due sans doute à la présence d'une petite quantité d'oxyde de didyme.

Les dissolutions décantées qui sont colorées en rouge renferment le sulfate de didyme, contenant un peu de sulfate de lanthane. On étend ces liqueurs avec de l'eau, on y ajoute de l'acide sulfurique, et l'on concentre; le sulfate de didyme cristallise alors en prismes rhomboïdaux longs et minces; on les dissout dans l'eau, et l'on en précipite l'oxyde au moyen d'un excès de potasse caustique : il est alors à l'état d'hydrate d'un violet bleuâtre. Par la dessiccation il devient rougeâtre; pendant cette opération, il absorbe de l'acide carbonique de l'air, de telle sorte que c'est un mélange d'hydrate et de carbonate. En le calcinant, l'eau qui restait et l'acide carbonique se dégagent; il reste une masse brune, dont la couleur n'est pas uniforme : ce qui tient à la différence de cohésion des oxydes provenant, l'un de l'hydrate, et l'autre du carbonate.

Digitized by Google

CARACTÈRES DES SELS DE CES TROIS MÉTAUX.

Ces sels ont une saveur sucrée, puis astringente.

La potasse, la soude et l'ammoniaque les précipitent; les précipités ne sont pas solubles dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins se comportent de même.

L'acide sulfhydrique ne les précipite pas; mais les sulfhydrates alcalins produisent un précipité d'un blanc sale, insoluble dans un excès de réactif et sans dégagement d'acide sulfhydrique. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipite pas les sels de didyme à froid.

Le ferrocyanure de potassium produit un précipité blanc, même dans les dissolutions très-étendues.

Le sulfate de potasse donne un précipité blanc; si les liqueurs sont très-étendues, il faut agiter avec une baguette pour déterminer la précipitation.

L'acide oxalique donne un précipité, ce qui offre un moyen facile de séparer le sesquioxyde de fer de ces métaux.

Tous ces caractères sont communs aux trois métaux; c'est par cette raison que l'on a cru longtemps que le mélange était du cérium pur, mais les différences de solubilités de divers sels, la suroxydation du cérium seul, ont permis à M. Mosander de découvrir les deux derniers, et de les séparer par les procédés que nous avons décrits.

NITRATE DE CÉRIUM.

Le nitrate de protoxyde de cérium est incolore, extrêmement soluble dans l'eau : si l'on concentre la liqueur en consistance sirupeuse, on obtient des cristaux en lames; il est soluble dans l'alcool.

Le nitrate de sesquioxyde, évaporé en consistance de miel, est jaune-rougeâtre; il attire l'humidité de l'air.

NITRATE DE LANTHANE.

Le nitrate de lanthane est très-soluble, déliquescent : si l'on évapore en consistance sirupeuse, on obtient de gros cristaux incolores prismatiques, qui contiennent de l'eau de cristallisation; ils perdent cette eau par la chaleur, et fondent en une masse vitreuse transparente : si l'on élève un peu plus la température, une partie de l'acide se dégage; il reste un sel basique, sous forme d'un émail blanc,

Digitized by Google

qui par le refroidissement se réduit en une poudre blanche, en décrépitant assez fortement pour qu'une partie de la matière soit projetée hors du creuset : le sel est complétement décomposé avant la chaleur rouge.

NITRATE DE DIDYME.

Ce sel ne cristallise que difficilement; il est déliquescent; sa dissolution concentrée est rouge par transparence, et bleue par réflexion.

PROTOCHLORURE DE CÉRIUM.

Le protochlorure anhydre est en masse incolore, poreuse, fusible au rouge naissant, non volatil. On peut l'obtenir par voie humide; il est très-soluble; sa dissolution est incolore, mais à l'air elle jaunit; il se forme du sesquioxyde et du sesquichlorure.

Le chlorure hydraté ne peut être desséché, même en vase clos, sans se décomposer en partie; il est déliquescent, soluble dans l'alcool, dont il rend la flamme verdâtre.

SESQUICHLORURE DE CÉRIUM.

Cette combinaison s'obtient directement par l'action, à froid, de l'acide chlorhydrique sur le sesquioxyde; si l'on chauffe, il se forme probablement un mélange des deux chlorures, car il y a dégagement de chlore; sa dissolution est jaune.

FLUORURE DE CÉRIUM.

On trouve à Fimbo et à Batnäs un minéral nommé *baticérine*, qui est jaune, cristallin; par la chaleur il donne de l'eau et noircit; après le refroidissement, il devient d'un rouge orangé. Il est composé de :

	Fimbo.	Batnäs.
Cérium.	66,77	60,03
Fluor.	28,28	26,47
Eau.	4,95	13,50
	100,00	100,00

Digitized by Google

Un autre minéral, nommé *fluceria*, contient :

Cérium.	65,53
Ytrium.	0,89
Fluor.	33,58
	100,00

SULFURE DE CÉRIUM.

M. Mosander a obtenu cette combinaison en chauffant du cérium dans la vapeur de soufre. On peut l'obtenir aussi en faisant passer de la vapeur de sulfure et de carbone sur du carbonate de cérium chauffé au rouge dans un tube : il est alors en masse poreuse, rouge; enfin, en chauffant un mélange d'oxyde de cérium avec une grande quantité de sulfure de potassium, si l'on dissout le sulfure de potassium après le refroidissement, on trouve le sulfure de cérium en paillettes jaune d'or.

SULFURE DE LANTHANE.

On l'obtient par un courant de vapeur de sulfure de carbone sur de l'oxyde de lanthane chauffé au rouge; il est en poudre d'un jaune sale, l'eau le décompose; il se forme de l'oxyde de lanthane, et de l'acide sulfhydrique se dégage.

SULFATES.

Les propriétés des sulfates de ces deux métaux ont été décrites en parlant de la préparation de leurs oxydes et de leur séparation.

Les oxydes de cérium et de lanthane chauffés fortement après avoir été mêlés avec de l'huile donnent des carbures qui sont en poudre et noirs. M. Mosander a obtenu le carbure de cérium en calcinant à l'abri de l'air l'oxalate de ce métal.

CARBONATE DE CÉRIUM.

Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau; on le trouve dans la nature, en petits cristaux blancs, à la surface de quelques échantillons de cérite de Byddarhyta.

Les six derniers métaux que nous venons de citer sont trop rares pour avoir une importance industrielle; mais les ressemblances que

Digitized by Google

présentent les propriétés chimiques générales des métaux de chacune de ces deux sortes de familles conduisaient à citer les procédés analytiques fondés seulement sur quelques différences d'aptitudes basiques ou de solubilité ; ce que nous avons cru d'une grande importance pour faire sentir l'importance réelle qu'il y a dans l'observation de ces différences que présentent certains sels plutôt que d'autres, et qui tôt ou tard conduisent à obtenir des séparations que que l'on aurait crues impossibles sans cela. Il est possible que les trois métaux, cérium, lanthane et didyme, ne soient même pas les seuls qui constituent, ce que l'on comprenait jadis sous le nom de *cérium ;* car, après avoir séparé les oxydes de cérium et de lanthane, les cristaux de sulfate de didyme, qui sont en aiguilles longues et rouges, sont accompagnés de cristaux volumineux, colorés en rouge, probablement par l'eau mère de sulfate de didyme : ces cristaux n'ont pas encore été examinés, et peut-être contiennent-ils un autre métal.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE DEUXIÈME VOLUME.

	Pages.
Métaux en particulier	1
Potassium	2
Protoxyde de potassium	10
Peroxyde de potassium	11
Sousoxyde de potassium	12
Hydrate de protoxyde de potassium ou potasse	*ib.*
Pentahydrate de protoxyde de potassium	20
Caractères des combinaisons du potassium	21
Nitrure de potassium	22
Amidure de potassium	*ib.*
Chlorure de potassium	23
Chloroiodure de potassium	25
Bisulfate de chlorure de potassium	*ib.*
Protobromure de potassium	26
Préparation du bromure de potassium	27
Protoiodure de potassium	28
Bains iodurés	29
Préparation de l'iodure de potassium	30
Triarsenite d'iodure de potassium	32
Fluorure de potassium	*ib.*
Préparation du fluorure de potassium	33
Fluorhydrate de fluorure de potassium	34
Fluoborure de potassium	*ib.*
Fluosiliciure de potassium	35
Cyanure de potassium	36
Préparation du cyanure de potassium	37
Usages du cyanure de potassium	38
Sulfocyanure de potassium	40
Préparation des sulfocyanures de potassium	41
Sélénicyanure de potassium	42
Telluricyanure de potassium	*ib.*
Sulfures de potassium	*ib.*
Monosulfure de potassium	43
Préparation du monosulfure de potassium	*ib.*
Bisulfure de potassium	45
Trisulfure de potassium	*ib.*
Quadrisulfure de potassium	46
Quintisulfure de potassium	*ib.*
Sulfures salins de potassium	47
Sulfocarbonate de sulfure de potassium	49
Séléniure de potassium	*ib.*
Tellurure de potassium	50
Carbure de potassium	*ib.*
Borure et siliciure de potassium	*ib.*
Phosphore de potassium	51
Nitrate de potasse	*ib.*
Extraction du nitre	54
Extraction du nitre des matériaux salpêtrés	56
Raffinage du salpêtre	59
Essai du salpêtre	62
Poudre à tirer	66
Température à laquelle brûlent les charbons de bois	68
Fabrication de la poudre	72
Tableau de la composition de la poudre des divers pays	73
Procédé des pilons	*ib.*
Procédé des meules	78
Procédé des tonnes	81
Essai des poudres	83
Détermination de la densité des grains de poudre	84

Digitized by Google

Pages.
Épreuve de la dureté de la poudre..... 86
Analyse de la poudre..... ib.
Epreuve balistique des poudres. 89
Nitrite de potasse..... 92
Chlorate de potasse..... 93
Préparation du chlorate de potasse..... 96
Perchlorate de potasse..... 98
Chlorite de potasse..... 99
Hypochlorite de potasse..... 100
Bromate de potasse..... 101
Iodate de potasse..... ib.
Periodate de potasse..... 103
Sulfate de potasse..... ib.
Bisulfate de potasse..... 105
Sulfite de potasse..... 106
Bisulfite de potasse..... ib.
Hyposulfate de potasse..... 107
Hyposulfite de potasse..... ib.
Séléniate de potasse..... 108
Sélénite de potasse..... ib.
Tellurate de potasse..... ib.
Tellurites de potasse..... ib.
Carbonate de potasse..... 109
Bicarbonate de potasse..... 113
Préparation du bicarbonate de potasse..... ib.
Sesquicarbonate de potasse.... 114
Essai des potasses et des soudes. — Alcalimétrie..... 115
Borates de potasse..... 121
Silicates de potasse..... 122
Phosphates de potasse..... 123
Phosphite de potasse..... 124
Hypophosphite de potasse..... ib.
Arseniate de potasse..... 125
Biarseniate de potasse..... ib.
Arseniate de potasse basique... 126
Arsenite de potasse..... ib.
Sodium..... 127
Protoxyde de sodium..... 138
Caractères des sels de soude... 129
Chlorure de sodium..... 130
Extraction du sel.. 13
Extraction du sel des sources... 134
Bâtiments de graduation..... 135
Marais salants..... 138
Extraction du sel par la gelée... 142
Bisulfate de chlorure de sodium. 145
Bromure de sodium..... ib.
Iodure de sodium..... ib.
Fluorure de sodium..... 146
Hydrofluate de fluorure de sodium..... 148
Borofluorure de sodium..... ib.
Silicofluorures de sodium..... 149
Sulfures de sodium..... ib.
Carbure de sodium..... 150
Cyanure de sodium..... ib.
Sulfocyanure de sodium..... 151
Phosphure de sodium..... ib.
Arseniure de sodium..... 152
Nitrate de soude..... ib.
Nitrite de soude..... 154
Chlorate de soude..... 155
Perchlorate de soude..... ib.
Hypochlorite de soude..... 156
Bromate de soude..... 157
Iodate de soude..... ib.
Periodate de soude..... 158
Periodate bibasique de soude... 159
Sulfate de soude..... ib.
Bisulfate de soude..... 164
Sulfite de soude..... 165
Bisulfite de soude.... ib.
Hyposulfate de soude..... 168
Hyposulfite de soude..... ib.
Seleniate de soude..... 169
Sélénite de soude..... ib.
Bisélénite de soude..... ib.
Tellurate de soude..... 170
Tellurite de soude..... ib.
Carbonate de soude..... ib.
Bicarbonate de soude..... 180
Sesquicarbonate de soude..... 183
Borate de soude, borax..... 195
Borate basique..... 202
Silicate de soude, verre, cristal, etc..... 203

Digitized by Google

Pages.
Verres solubles..... 205
— de Bohême..... 208
— à glaces..... 212
— à bouteilles..... 213
Composition des verres de Bohême.. 214
— — à vitre. 215
— — à glaces 216
— — à bouteilles.. ib.
— des cristaux..... 217
Fabrication du verre..... 223
— des glaces..... 232
— des bouteilles..... 236
— du cristal..... 237
— des verres colorés. 242
Mille fiori..... 245
Travail du verre à la lampe d'émailleur..... 247
Émail..... 251
Phosphates de soude..... 254
Phosphate tribasique neutre.... ib.
— acide..... 256
— alcalin... ib.
Pyrophosphate de soude neutre. 258
— acide.. 259
Métaphosphate de soude..... ib.
Phosphate de potasse et de soude. 260
Phosphite de soude..... ib.
Hypophosphite de soude..... ib.
Arseniate de soude..... 261
Biarseniate de soude..... ib.
Arseniate de potasse et de soude. 262
Arsenite de soude..... ib.
Lithium..... ib.
Lithine..... 263
Caractères des sels de lithine... 264
Nitrate de lithine..... 265
Chlorure de lithium..... ib.
Chlorate de lithine..... 266
Perchlorate de lithine..... 267
(errata)
Borate pour *Bromate* de lithine. ib.
Iodate de lithine..... ib.
Fluorure de lithium..... ib.

Pages.
Sulfure de lithium..... 267
Sulfate de lithine 268
Carbonate de lithine..... ib.
Borate de lithine..... 269
Phosphate neutre de lithine.... 270
Phosphate acide de lithine..... ib.
Phosphate de soude et de lithine. ib.
Ammonium..... ib.
Caractères des sels d'ammonium. 273
Nitrate d'ammoniaque..... 274
Nitrite d'ammoniaque..... 275
Chlorhydrate d'ammoniaque.... ib.
Chlorate d'ammoniaque..... 279
Perchlorate d'ammoniaque..... ib.
Bromhydrate d'ammoniaque.... ib.
Bromate d'ammoniaque..... 280
Iodhydrate d'ammoniaque..... ib.
Iodate d'ammoniaque..... ib.
Fluorhydrate d'ammoniaque.... 281
Sulfhydrate d'ammoniaque.... 283
Bisulfure d'ammonium..... 284
Quintisulfure d'ammonium.... ib.
Septisulfure d'ammonium..... 285
Liqueur fumante de Boyle..... ib.
Sulfate d'ammoniaque..... 286
Sulfate acide d'ammoniaque.... 287
Sulfamide..... 288
Combinaison de sulfamide et de sulfate d'ammoniaque..... 290
Sulfite d'ammoniaque..... ib.
Bisulfite d'ammoniaque..... 291
Sulfimide..... ib.
Hyposulfate d'ammoniaque..... 292
Hyposulfite d'ammoniaque..... ib.
Sélénites d'ammoniaque..... 293
Tellurates d'ammoniaque..... ib.
Tellurites d'ammoniaque..... ib.
Carbonate neutre d'ammoniaque. 294
Bicarbonate d'ammoniaque..... 295
Sesquicarbonate d'ammoniaque. 296
Borate neutre d'ammoniaque... 297
Biborate d'ammoniaque..... 298
Quadriborate d'ammoniaque... ib.
Sexborate d'ammoniaque 299
Phosphate neutre d'ammoniaque. ib.

Digitized by Google

Pages.

Biphosphate d'ammoniaque.... 300
Phosphate de soude et d'ammoniaque..... 301
Phosphite d'ammoniaque..... ib.
Hypophosphite d'ammoniaque.. 302
Arseniate d'ammoniaque..... ib.
Biarseniate d'ammoniaque..... ib.
Cyanhydrate d'ammoniaque.... ib.
Sulfocyanhydrate d'ammoniaque..... 303
Barium..... ib.
Protoxyde de barium..... 304
Bioxyde de barium..... 308
Caractères des sels de baryte... 309
Nitrate de baryte..... ib.
Chlorure de barium..... 311
Bromure de barium..... 312
Chlorate de baryte..... 312 bis
Perchorate de baryte..... ib.
Chlorite de baryte..... ib.
Hypochlorite de baryte..... ib.
Bromate de baryte..... ib.
Iodate de baryte..... 312 ter
Periodate de baryte..... ib.
Iodure de barium..... 313
Fluorure de barium..... ib.
Borofluorure de barium..... ib.
Sulfure de barium..... 314
Sulfate de baryte..... 315
Sulfite de baryte..... 317
Hyposulfate de baryte..... ib.
Hyposulfite de baryte..... 318
Séléniate de baryte..... 319
Sélénite de baryte..... ib.
Carbonate de baryte..... 320
Bicarbonate de baryte..... 321
Borate de baryte..... ib.
Phosphure de barium..... 322
Phosphate de baryte..... ib.
Phosphite de baryte..... 323
Hypophosphite de baryte..... ib.
Arseniate de baryte..... 324
Cyanure de barium..... ib.
Sulfocyanure de barium..... ib.
Strontium..... 325

Pages.

Oxyde de strontium..... 325
Bioxyde de strontium..... 326
Caractères des sels de strontiane. ib.
Nitrate de strontiane..... 327
Nitrite de strontiane..... ib.
Chlorure de strontium..... ib.
Chlorate de strontiane..... 328
Bromure de strontium..... ib.
Bromate de strontiane..... ib.
Iodure de strontium..... 329
Iodate de strontiane..... ib.
Fluorure de strontium..... ib.
Silicofluorure de strontium..... ib.
Sulfure de strontium..... 330
Sulfate de strontiane..... ib.
Sulfite de strontiane..... 331
Hyposulfate de strontiane..... ib.
Carbonate de strontiane..... ib.
Phosphate de strontiane..... 332
Phosphite et hypophosphite de strontiane..... ib.
Calcium..... ib.
Oxyde de calcium..... 333
Fabrication de la chaux..... 335
Pierres à chaux..... 338
Pierres à chaux hydraulique... 339
Fours à chaux intermittents... 341
Fours à chaux continus..... 343
Procédé des meules..... 345
Mortiers et ciments..... 348
Mortiers ordinaires..... ib.
Mortiers hydrauliques..... 349
Caractères des sels de chaux... 353
Nitrate de chaux..... 354
Chlorure de calcium..... 355
Perchlorate de chaux..... 356
Chlorate de chaux..... ib.
Hypochlorite de chaux..... ib.
Essai du chlorure de chaux.... 361
Bromure de calcium..... 363
Bromate de chaux..... ib.
Iodure de calcium..... 364
Iodate de chaux..... ib.
Periodate de chaux..... ib.
Fluorure de calcium..... 365

Digitized by Google

Pages.
Fluoborure de calcium..... 366
Fluosiliciure de calcium..... ib.
Monosulfure de calcium..... ib.
Bisulfure de calcium..... 367
Quintisulfure de calcium..... ib.
Sulfate de chaux..... 368
Fabrication du plâtre..... 370
Cuisson du plâtre à bâtir..... ib.
Cuisson du plâtre à mouler.... 372
Plâtre aluné..... ib.
Moulage..... 373
Bisulfate de chaux..... 375
Hyposulfate de chaux..... ib.
Sulfite de chaux..... ib.
Hyposulfite de chaux..... 376
Séléniate de chaux..... ib.
Sélénite de chaux..... ib.
Carbonate de chaux..... ib.
Carbonate de soude et de chaux. 380
Borate de chaux..... 381
Silicate de chaux..... ib.
Borosilicate de chaux..... ib.
Phosphates de chaux..... 382
Phosphate neutre..... 383
Phosphate acide..... ib.
Phosphite de chaux..... 385
Hypophosphite de chaux..... ib.
Arseniate de chaux..... ib.
Arseniate neutre..... 386
Arseniate basique..... ib.
Arseniate de chaux acide..... ib.
Arsenite de chaux..... 387
Cyanure de calcium..... ib.
Sulfocyanure de calcium..... ib.
Magnésium..... 388
Oxyde de magnésium..... 389
Caractères des sels de magnésie. 390
Nitrate de magnésie..... 391
Chlorure de magnésium..... 392
Chlorure de potassium et de magnésium..... 393
Chlorure d'ammonium et de magnésium..... ib.
Chlorate de magnésie..... ib.
Perchlorate de magnésie..... 394

Pages.
Hypochlorite de magnésie..... 394
Bromure de magnésium..... ib.
Iodure de magnésium..... 395
Fluorure de magnésium..... ib.
Fluoborure de magnésium..... 396
Fluosiliciure de magnésium.... ib.
Sulfure de magnésium..... ib.
Sulfate de magnésie..... 397
Sulfate de potasse et de magnésie. 400
Sulfate de soude et de magnésie. ib.
Sulfate d'ammoniaque et de magnésie..... ib.
Hyposulfate de magnésie..... 401
Sulfite de magnésie..... ib.
Hyposulfite de magnésie..... 402
Séléniate de magnésie..... ib.
Sélénite de magnésie..... ib.
Carbonate de magnésie..... ib.
Carbonate de potasse et de magnésie..... 405
Carbonate de soude et de magnésie..... ib.
Carbonate d'ammoniaque et de magnésie..... ib.
Carbonate de chaux et de magnésie..... 406
Borates de magnésie..... ib.
Silicates de magnésie..... 407
Phosphates de magnésie..... 408
Phosphate d'ammoniaque et de magnésie..... ib.
Arseniate de magnésie..... 409
Arsenite de magnésie..... ib.
Glucinium..... ib.
Oxyde de glucinium..... 410
Caractères des sels de glucine.. 412
Nitrate de glucine..... ib.
Chlorure de glucinium..... 413
Bromure de glucinium..... ib.
Iodure de glucinium..... ib.
Fluorure de glucinium..... ib.
Sulfate de glucine..... 414
Sulfite de glucine..... ib.
Carbonate de glucine..... 415
Silicate de glucine..... ib.

Digitized by Google

Pages.
Phosphate de glucine..... 415
Phosphite de glucine..... ib.
Hypophosphite de glucine..... ib.
Aluminium..... 416
Alumine..... 418
Caractères des sels d'alumine... 425
Nitrate d'alumine..... ib.
Chlorure d'aluminium..... 426
Chlorure d'aluminium et de potassium..... 428
Chlorate d'alumine..... ib.
Perchlorate d'alumine..... ib.
Bromure d'aluminium..... 429
Bromate d'alumine..... ib.
Iodure d'aluminium..... ib.
Iodate d'alumine..... ib.
Fluorure d'aluminium..... 430
Fluorure de potassium et d'aluminium..... ib.
Fluorure de sodium et d'aluminium.... 431
Fluorure d'ammonium et d'aluminium..... ib.
Fluoborure d'aluminium..... 432
Fluosiliciure d'aluminium..... ib.
Sulfure d'aluminium..... ib.
Sulfate d'alumine..... 433
Aluns..... 439
Sulfate d'alumine et de potasse. ib.
Alun de soude..... 442
— ammoniacal..... 443
Fabrication des aluns..... ib.
Sulfate d'alumine et de magnésie..... 448
Hyposulfate d'alumine..... ib.
Sous-sulfite d'alumine..... ib.
Séléniate d'alumine..... 449
Sélénite d'alumine..... ib.
Carbonate d'alumine..... ib.
Borate d'alumine..... ib.
Silicates d'alumine..... 450
Argiles..... ib.
Kaolins..... 455
Marnes..... 456
Ocres..... ib.

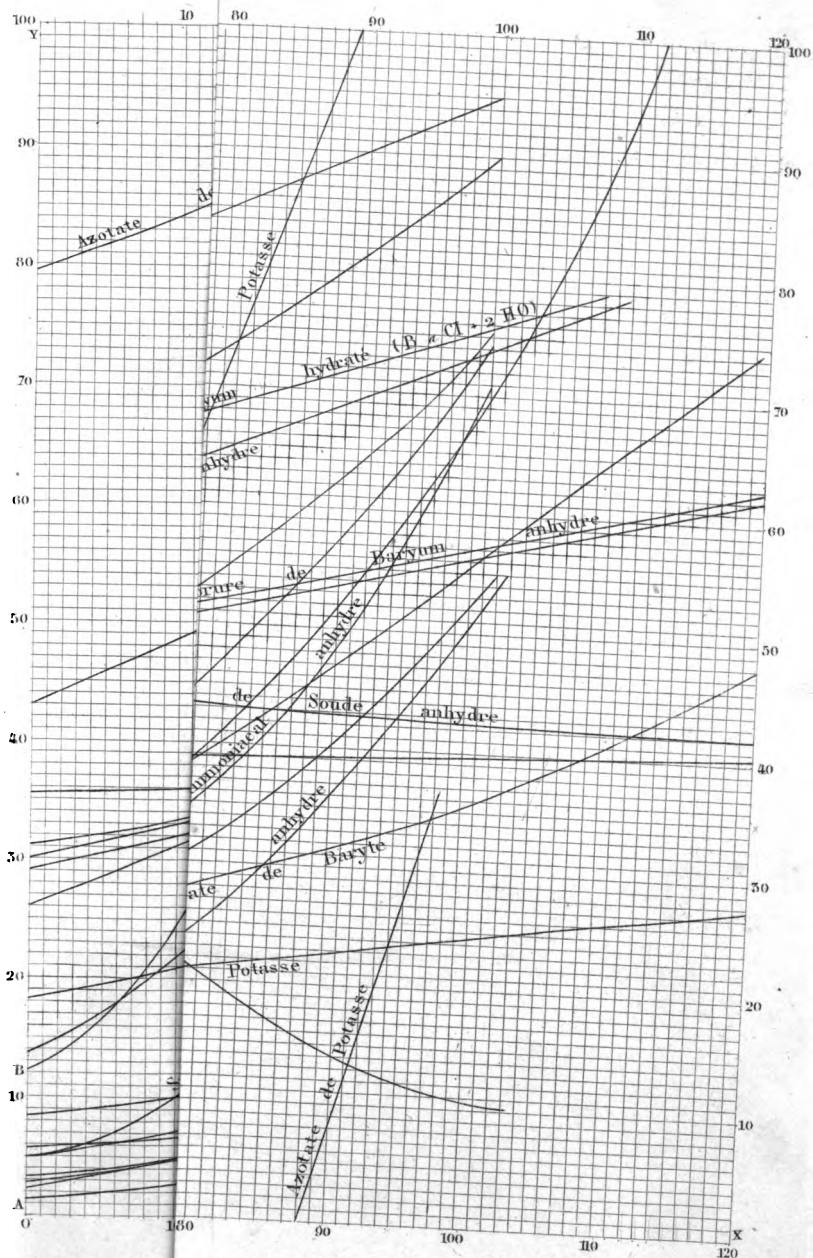
Pages.
Feldspaths..... 457
Usage des argiles..... 459
Poteries..... 460
Mélange des matières pour la composition des pâtes..... 462
Briques..... 463
Poteries..... 467
Faïences..... ib.
Alcarrazas..... 468
Grès..... ib.
Creusets..... 469
Fabrication des creusets..... 471
Porcelaine..... 472
— dure ou chinoise..... 475
Vernis..... 478
Fours à cuire le grès..... 482
— à porcelaine..... 483
Coloration des couvertes, des émaux, des verres, et peinture au moyen des couleurs vitrifiables..... 485
Outremer..... 489
Mastics et luts..... 492
Phosphate d'alumine..... 495
Phosphite d'alumine..... ib.
Hypophosphite d'alumine..... 496
Arseniate d'alumine..... ib.
Analyse des verres, des poteries et des silicates en général... ib.
Zirconium..... 502
Oxyde de zirconium ou zircone. 503
Caractères des sels de zircone.. 505
Nitrate de zircone..... ib.
Chlorure de zirconium..... 506
Fluorure de zirconium..... ib.
Silico-fluorure de zirconium.... ib.
Sulfate de zircone..... 507
Carbonate de zircone..... ib.
Phosphate de zircone..... ib.
Thorium ou thorinium..... ib.
Oxyde de thorium ou thorine... 508
Caractères des sels de thorium.. 509
Chlorure de thorium..... 510
Sulfate de thorine..... 511
Silicate de thorine, thorite..... 512

Digitized by Google

	Pages.
Yttrium, Erbium et Terbium..	513
Oxyde d'yttrium, yttria.....	*ib.*
Nitrate d'yttria.....	516
Chlorure d'yttrium.....	*ib.*
Sulfate d'yttria.....	*ib.*
Phosphates d'yttria.....	517
Silicates d'yttria, gadolinite....	*ib.*
Cérium, Lanthane, Didyme....	518
Protoxyde de cérium.....	519
Sesquioxyde de cérium.....	520
Séparation des oxydes de cérium, lanthane et didyme.....	*ib.*
Caractères des sels de ces trois métaux.....	522
Nitrate de cérium.....	*ib.*
— de lanthane.....	*ib.*
— de didyme.....	523
Protochlorure de cérium.....	*ib.*
Sesquichlorure de cérium.....	*ib.*
Fluorure de cérium.....	*ib.*
Sulfure de cérium.....	524
— de lanthane.....	*ib.*
Sulfates.....	*ib.*
Carbonate de cérium.....	*ib.*

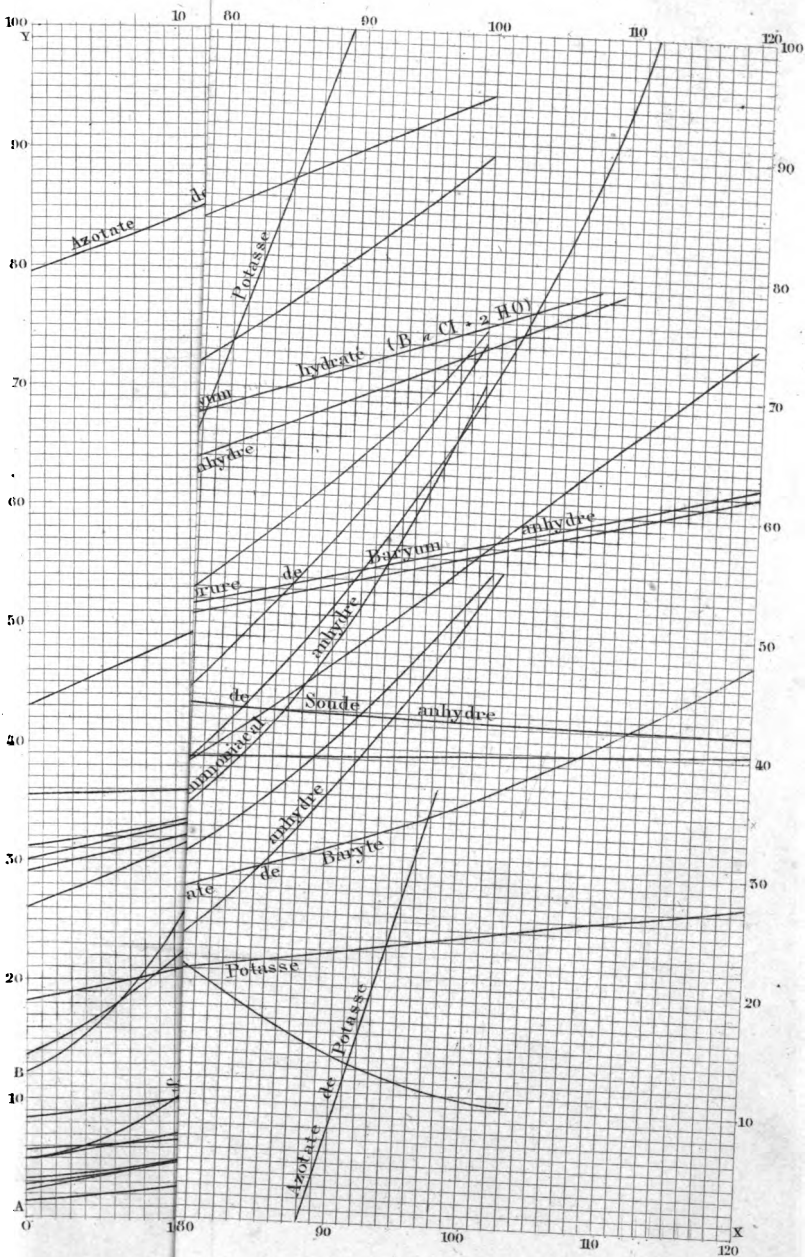
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google